Über die Silikate des Natriums, Bariums und Strontiums

INAUGURAL-DISSERTATION

Zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Martin Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

HEINZ NEMITZ
aus Kiel

Halle (Saale) 1938

Eduard Klinz Buchdruck-Werkstätte Halle (Saale), Dölauer Straße 14

Über die Silikate des Natriums, Bariums und Strontiums

INAUGURAL-DISSERTATION

Zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Martin Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

HEINZ NEMITZ
aus Kiel

Halle (Saale) 1938

Eduard Klinz Buchdruck-Werkstätte Halle (Saale), Dölauer Straße 14

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

INHALTSVERZEICHNIS.

Seite

I. Teil: Über Natrium-Silikate 5

Übersicht über bisherige Untersuchungen. Allgemeines . 5

1. Darstellung von Alkali-Silikaten auf thermischem Wege 5

2. Darstellung von Natrium-Silikaten auf hydrothermalem Wege 7

3. Darstellung von Natrium-Silikaten aus wässriger Lösung 8

4. Das physikalisch-chemische Verhalten der wässrigen Natrium-Silikatlösungen 12

Eigene Untersuchungen 17

1. Darstellung eines Tri-Natrium-Silikats 17

2. Darstellung verschiedener Hydrate von Natrium-Meta-Silikat aus konz. Lauge 22

3. Hydrolytische Spaltung von Natrium-Silikat in Alkohol . 26

a) Einwirkung von Aethylalkohol auf Tri-Natrium-Silikat 26

b) Einwirkung von Methanol auf Di-Natrium-Silikat . 29

4. Entwässerungsversuche 33

a) Wasserabgabe des Tri-Natrium-Silikats . . . 34

b) Entwässerung des Di-Natrium-Silikats . . . 35

5. Erörterung der Versuchsergebnisse 37

II. Teil: Erdalkali-Silikate 40

Angaben der Literatur 40

1. Darstellung von Barium-Silikat 41

a) Hydrate von $BaSiO_3$ 41

b) Mono-Hydrat von $BaSi_2O_5$ 44

c) Einwirkung von Wasser auf $BaSi_2O_5$ bzw. $BaSiO_3$. 44

2. Entwässerungsversuche 46

3. Darstellung von Doppelsilikaten des Bariums, Strontiums und Calciums mit Natrium 49

a) Barium-Natrium-Silikate 49

b) Strontium-Natrium-Silikate 58

c) Calcium-Natrium-Silikate 59

Zusammenfassung 60

1. TEIL.
ÜBER NATRIUM-SILIKATE

ÜBERSICHT ÜBER BISHERIGE UNTERSUCHUNGEN. ALLGEMEINES

Das Gebiet der Alkali-Silikate wurde schon sehr eingehend bearbeitet. Bei der Durchsicht der Literatur ergibt sich, daß präparativ zwischen der Darstellung von Alkali-Silikaten auf thermischem Wege, d. h. aus dem Schmelzfluß und der Darstellung aus wässriger Lösung zu unterscheiden ist. Außerdem wurden in neuerer Zeit Alkali-Silikate auf hydrothermalen Wege dargestellt. Diese drei Methoden der Darstellung führen unter Umständen zu sehr verschiedenen Ergebnissen. Bei den in einem Schmelzprozeß gewonnenen Natrium-Silikaten ist weiterhin zu unterscheiden, ob der Schmelzfluß kristallin oder amorph erstarrt ist.

Neben diesen präparativen Untersuchungen befassen sich zahlreiche Arbeiten mit dem Zustand der Alkali-Silikat-Lösungen, vor allem hinsichtlich der Frage der hydrolytischen Spaltung und bezüglich der Änderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Lösungen in Abhängigkeit von dem Verhältnis $Na_2O : SiO_2$. Die folgende Übersicht gliedert sich daher in vier verschiedene Abschnitte:

1. Darstellung von Alkali-Silikaten auf thermischem Wege.
2. Darstellung von Alkali-Silikaten auf hydrothermalem Wege.
3. Darstellung von Alkali-Silikaten aus wässriger Lösung.
4. Untersuchungen über den Zustand der Alkali-Silikat-Lösungen.

1. Darstellunng von Alkali-Silikaten auf thermischem Wege.

Die Angaben der älteren Literatur über Alkali-Silikate aus dem Schmelzfluß sind vielfach ungenau und durch neuere und exaktere Untersuchungen überholt. Nach dem Schmepzpunkthdiagramm in Gmelins Handbuch der naorganischen Chemie, 8. Aufl., Band Natrium, S.879 existiert in dem System Na_2SiO_3/SiO_2 außer dem sofort zu besprechenden Na_2SiO_3 nur noch eine einzige Verbindung, nämlich $Na_2O \cdot 2\,SiO_2$ oder $Na_2Si_2O_5$ mit dem Schmelzpunkt 874°. Das einfachste thermisch dargestellte Natrium-Silikat, nämlich Na_2SiO_3 erhält man sehr leicht durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen von reinem Quarz und reiner Soda. Die Schmelze erstarrt — jedenfalls bei geeigneter Abkühlung — ohne besondere Schwierigkeiten kristallin. Diese Beobachtung findet sich

vielfach bestätigt in der Literatur, z. B. neuerdings bei R. Schwarz und E. Menner, (Ber. **57**, (1924), 1478). Es ist also offensichtlich leichter kristallines Na_2SiO_3 zu erschmelzen als ein Glas derselben Zusammensetzung.

Nach W. Pukall (Ber. **43**, (1910), 2097) erhält man bei rascher Abkühlung nur ein Glas, dagegen bei langsamer Kühlung der Schmelze spießige, in Wasser leicht lösliche Kristalle von Na_2SiO_3. Dagegen wird aus einer Schmelze von der Zusammensetzung $2\,Na_2O \cdot SiO_2$ bei der Abkühlung zunächst fast stets ein Glas erhalten, das jedoch bei höherer Temparatur entglast, d. h. kristallin wird. So geben R. Schwarz und E. Menner (l. c.) an, daß $Na_2Si_2O_5$ durch längeres Erhitzen auf 700° kristallin wird. W. Pukall (Ber. **49**, (1916), 397) erhitzte das zuerst erschmolzene Glas längere Zeit auf Temparaturen dicht unter dem Schmelzpunkt und beobachtete dann auch schon den Übergang in die kristalline Form. Das System Na_2SiO_3/SiO_2 im Schmelzfluß wurde von G. W. Morey und N. L. Bowen (Journ. Phys. Chem. **28**, (1924), 1167) untersucht. Diese Untersuchung ist wesentlich für die Frage nach dem nächst höheren Silikat, nämlich $Na_2Si_3O_7$. Die Autoren stellen fest, daß, wie schon erwähnt, im Schmelzdiagramm diese Verbindung nicht auftritt. Das schließt nicht aus, daß eine Schmelze von der Zusammensetzung $Na_2O\ 3\ SiO_2$ bei tieferen Temperaturen in kristallines $Na_2Si_3O_7$ übergehen kann. W. Pukall (l. c.) führte Schmelzversuche mit definiertem und steigendem Verhältnis $Na_2O : SiO_2$ durch, derart, daß auf 1 Na_2O bis maximal 8 SiO_2 verwendet wurden. In Übereinstimmung mit Schwarz und Menner findet er für $Na_2O : 3\ SiO_2$ ein Glas, ebenso bei $1\ Na_2O \cdot 4\ SiO_2$, dagegen erhielt er bei dem Verhältnis $1\ Na_2O : 6\ SiO_2$ ein kristallin erstarrtes Schmelzprodukt und ebenso beim Verhältnis 1 : 8. Für das Glas der Zusammensetzung $Na_2Si_3O_7$ stellten Schwarz und Menner (l. c.) eine Entglasung und Kristallisation bei lang andauerndem Erhitzen auf 700° fest. Die Tatsache der Umwandlung eines Glases irgendwelcher Zusammensetzung in die kristalline Form beweist noch nicht, daß diese kristalline Form der Zusammensetzung des Glases entspricht. Es ist ohne weiteres denkbar, daß die Kristallisation des Glases unter gleichzeitiger Zersetzung in kristallines $Na_2Si_2O_5$ und kristallines SiO_2 erfolgt. Wenn dabei stäbchenförmige Mikrokristalle auftreten, ist es nicht sehr wahrscheinlich, daß die mikroskopische Betrachtung ein hinreichendes Kriterium dafür gibt, ob eine einheitliche Kristallisation vorliegt oder ein Gemenge der genannten beiden Kristallarten.

Interessant ist besonders die Frage nach dem Ortho-Silikat Na_4SiO_4. Bekanntlich kommen kristallisierte Ortho-

Silikate als Mineralien in der Natur vor. Ferner gelingt es auch im Schmelzfluß kristallisiertes Li_4SiO_4 darzustellen (vergl. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl., Band Lithium, S. 237). In Übereinstimmung mit älteren Literaturangaben stellten neuerdings J. D'Ans und J. Loeffler (Ber. **63,** (1910), 1448) fest, daß im Schmelzfluß auch Na_4SiO_4 erhältlich ist und zwar wurde es von den genannten Autoren durch Zusammenschmelzen von überschüssigem NaOH mit SiO_2 dargestellt. Dabei wurden durch 1 SiO_2 maximal 1,9 Mol H_2O freigemacht statt theoretisch 2,0.

Aus Alkali-Karbonat und SiO_2 wurde Na_4SiO_4 von P. Niggli (Z. anorg. Chem. **84,** (1914), 259) erschmolzen. Übereinstimmend wird jedoch für diese Verbindung (so auch von E. Kittel, Z. anorg. Chem. **72,** (1912), 335) festgestellt, daß dieses Natrium-Ortho-Silikat nicht kristallin, sondern glasig ist.

Zusammenfassend ergibt sich, daß man zwar Alkali-Silikate aus wechselnder Zusammensetzung aus der Schmelze dadurch erhalten kann, daß man die Mengenverhältnisse entsprechend ändert. Mit völliger Sicherheit erhält man auf thermischem Wege kristallisiert jedoch nur die beiden Verbindungen Na_2SiO_3 und $Na_2Si_2O_5$.

W. Pukall (l. c.) hat wie mit Natrium-Karbonat eine entsprechende Schmelzreihe unter Verwendung von Kalium-Karbonat durchgeführt und zwar wiederum von 1 K_2O:1 SiO_2 bis 1 K_2O:6 SiO_2. Dabei erstarrte nur die Schmelze von der Zusammensetzung K_2O 2 SiO_2, also $K_2Si_2O_5$ kristallin. Im übrigen weist Pukall durch Versuche nach, daß die erschmolzenen Gläser mit variierender Verhältniszahl zwar alle in Wasser löslich sind, jedoch die höheren nur teilweise. Jedenfalls entspricht der in Lösung gegangene Anteil hinsichtlich des Verhältnisses Na_2O:SiO_2 keineswegs der Zusammensetzung der ursprünglichen Schmelze. Besonders die SiO_2-reicheren Schmelzen zerfallen beim Auflösungsvorgang, wobei letzten Endes wohl ziemlich reines SiO_2 zurückbleibt; Alkali wird bevorzugt ausgelaugt.

Nach E. Kittel (l. c.) erhält man verhältnismäßig einfach aus dem Schmelzfluß kristallisierte Ortho-Silikate zweiwertiger Metalle, so mit Mg, Ca, Mn und Fe (II), während Poly-Silikate meist glasig anfallen.

2. Darstellung von Natrium-Silikaten auf hydrothermalem Wege.

Eine eingehende Beschreibung der hydrothermalen Synthese und gleichzeitig eine Zusammenstellung über die in der Literatur bisher beschriebene auf diesem Wege dargestellten Silikate geben P. Niggli und G. W. Morey

(Z. anorg. Chem. **83**, (1913) 369). Die erste Anwendung auf die Darstellung von Alkali-Silikaten fand diese Methode durch W. Pukall (l. c.). Durch Einwirkung von sehr wenig Wasser auf amorphes oder kristallines $Na_2Si_2O_5$ bei 180 bis 200° in der Bombe erhielt er das Halbhydrat $Na_2Si_2O_5 \cdot 0{,}5\ H_2O$; in entsprechender Weise mit dem erschmolzenen Glas $3\ SiO_2 \cdot 1\ Na_2O$ ebenfalls eine kristalline Masse, die mit Wasser in $Na_2Si_2O_5$ und SiO_2 zerfiel. Auch bei allen übrigen hydrothermalen Versuchen mit Natrium-Silikatgläsern wurde stets beobachtet, daß die Masse kristallin wurde. Diese kristallinen Massen sind jedoch Gemische von $Na_2Si_2O_5 \cdot 0{,}5\ H_2O$ mit kristallisierter Kieselsäure. Zu anderen Ergebnissen führten die Untersuchungen bei der Kaliumreihe. Durch Einwirkung von wenig Wasser bei 180—200° lieferte erschmolzenes K_2SiO_3 ein kristallisiertes, leicht lösliches, sehr hygroskopisches Dihydrat $K_2SiO_3 \cdot 2\ H_2O$ (gefunden 1,8 H_2O). Übrigens erhielt er auch dieselbe Verbindung kristallisiert durch längeres Erhitzen einer eingetrockneten stöchiometrischen Lösung auf 125°. Die kristallin erstarrte Schmelze $2\ SiO_2 \cdot K_2O$ ergab im Einschlußrohr die Verbindung $4\ SiO_2 \cdot 1\ K_2O \cdot H_2O$, die in Wasser unlöslich ist und bis 350° keinen Verlust an Wasser erleidet. Als Formel gibt daher Pukall $K_2H_2Si_4O_{10}$ an. Diese Verbindung wurde auf hydrothermalem Wege auch noch bei anderen Versuchsbedingungen erhalten. Endlich gelang ihm auch noch nach derselben Methode aus dem Glas $5\ SiO_2 \cdot K_2O$ und $6\ SiO_2 \cdot K_2O$ die Darstellung einer in Nadeln kristallisierenden wasserunlöslichen Verbindung $6\ SiO_2 \cdot 1\ K_2O \cdot 1\ H_2O$ (oder $K_2H_2Si_6O_{14}$). Aus Mischungen mit mehr SiO_2 als 6 Mol auf $1\ K_2O$ gelangte er endlich zum gesicherten Nachweis von $K_2H_2Si_8O_{18}$.

Abschließend sei darauf verwiesen, daß das von Pukall beschriebene $Na_2Si_2O_5 \cdot 0{,}5\ H_2O$ das einzige bisher beschriebene wasserhaltige Di-Silikat ist. Bemerkenswert ist der beträchtliche Unterschied im hydrothermalen Verhalten der erschmolzenen Kalium- und Natrium-Wassergläser. Schon vor Pukall berichtete G. W. Morey (Z. anorg. Chem. **86**, (1914) 305) über hydrothermale Versuche mit Alkali-Silikatgläsern. Morey erhielt die auch von Pukall beschriebene Verbindung $4\ SiO_2 \cdot K_2O \cdot H_2O$ (anders formuliert $KHSi_2O_5$); ferner beobachtet er den Übergang von glasigem $K_2Si_2O_5$, Na_2SiO_3 und $Na_2Si_2O_5$ in die kristalline Form bei hydrothermaler Behandlung.

3. Darstellung von Natrium-Silikaten aus wässriger Lösung.

Aus dem chemischen und physikalisch-chemischen Verhalten von Natrium-Silikatlösungen (vgl. den nachfol-

genden Abschnitt) ergibt sich, daß fast ausschließlich ionen- bzw. molekulardisperse Verteilung der Kieselsäure nur vorliegt bis zu dem Verhältnis 2 SiO_2 : 1 Na_2O. Zwar kann man in Lauge wesentlich mehr Kieselsäure lösen als 2 SiO_2 auf 1 Na_2O entweder direkt oder durch Auflösung entsprechend zusammengesetzter glasiger Schmelzen. Aber alle diese Lösungen enthalten dann zumindest einen Teil der Kieselsäure in kolloidaler Form. Diese kolloidale Form der Kieselsäure verhindert jede Kristallisation eines Natrium-Silikats. Bekanntlich enthalten die handelsüblichen Wassergläser in fester oder gelöster Form stets mehr als 2 SiO_2 auf Na_2O. Aus diesen Lösungen wurden bisher bisher niemals kristallisierte Natrium-Silikate erhalten. Beim Eindampfen entsteht eine gallertige, schließlich glasige Masse. Rein kristalloid sind Lösungen mit maximal 22 SiO_2 auf 1 Na_2O. Trotzdem ergibt sich aus den Angaben der Literatur, daß auch Lösungen dieser Zusammensetzung in keiner Weise zur Kristallisation gebracht werden können. Es ist bisher nie gelungen, aus wässriger Lösung kristallisiertes $Na_2Si_2O_5$ bzw. $NaHSiO_3$ wasserfrei oder hydratisiert darzustellen.

Die Angaben von R. W. Harman (Journ. Phys. Chem. **29,** (1925), 1155) über die Existenz einer Verbindung $Na_2O : 2SiO_2 : 9H_2O$ erwecken zunächst den Anschein, als ob er diese Verbindung isoliert und analysiert hätte. Tatsächlich schließt er jedoch aus Gleichgewichtsuntertersuchungen im System $Na_2O/SiO_2/H_2O$ bei 25° auf das Vorhandensein dieses Hydrats des Natrium-Di-Silikats. Es wurde jedoch nicht in Substanz dargestellt. Wenn schon die Verbindung $Na_2Si_2O_5$ bisher kristallin aus wässriger Lösung nicht erhalten werden konnte, so ergibt sich daraus, daß es erst recht nicht gelingt, aus Lösungen mit einem höheren SiO_2-Verhältnis kristallisierte Poly-Silikate darzustellen. Es wurde schon oben darauf verwiesen, daß aus solchen Lösungen überhaupt keine Kristallisationen erhältlich sind.

Dagegen wird in der Literatur vereinzelt schon sehr frühzeitig über die Darstellung kristallisierter Hydrate des Natrium-Meta-Silikates Na_2SiO_3 berichtet. Während aber bei den früheren Untersuchungen derartige Kristallisationen mehr zufällig und zum Teil nebenher bei anderen technischen Prozessen erhalten wurden, führten neuere systematische Untersuchungen erst zu einer endgültigen Sicherstellung der Darstellung dieser Verbindung aus wässriger Lösung. Allerdings blieb bis in die neueste Zeit die Frage nach dem Vorhandensein verschiedener Hydrate unsicher, da offenbar eine ganze Reihe von Hydraten existiert, die unter Umständen aus derselben Lösung neben-

einander, also im Gemisch herauskommen können oder sehr leicht ineinander übergehen. Endlich besteht auch noch die Möglichkeit, daß, wie E. Jordis zeigte (siehe später), ein höheres Hydrat in ein niedriges Hydrat und einen Sirup zerfällt.

Die Verbindung $Na_2SiO_3 \cdot 9\,H_2O$ und damit vermutlich das höchste sichergestellte Hydrat wurde von K. A. Vesterberg (Z. anorg. Chem. **88**, (1914) 341) eindeutig beschrieben. Er erhielt sie durch eine Kristallisation einer Natrium-Silikatlösung, die auf 1 SiO_2 mehr als 2 NaOH enthält. Damit ist gleichzeitig die wichtigste Tatsache, die bei der Darstellung kristallisierter Meta-Silikate aus wässriger Lösung zu beobachten ist, festgelegt: Es sollte stets ein Überschuß an Alkali über das Verhältnis $Na_2O : SiO_2 = 1:1$ vorhanden sein. Nach Vesterberg kann das 9-Hydrat aus 2—3 %iger Lauge umkristallisiert werden. Im übrigen zeigen derartige Lösungen leicht Übersättigungserscheinungen. Das Salz ist in Wasser leicht löslich, hat den Schmelzpunkt 48° und gibt über konzentrierter Schwefelsäure und ebenso über 50 %iger Lauge 6 Moleküle Wasser ab. Das so dargestellte Tri-Hydrat nimmt über 25 %iger NaOH seinerseits wieder 3 Moleküle Wasser auf und geht in das 6-Hydrat über.

Zahlreiche Arbeiten über Natrium-Silikat und dessen wässrige Lösung wurden in den Jahren 1902—1914 von E. Jordis durchgeführt. E. Jordis (Z. anorg. Chem. **56**, (1907) 296) stellte zunächst fest, daß eine Na_2SiO_3-Lösung (siehe oben) nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Dagegen erhielt er aus einer mit überschüssiger Lauge versetzten Silikatlösung ein kristallisiertes 6-Hydrat. Für die Mutterlauge einer solchen Kristallisation gibt er das Verhältnis 1 SiO_2 : 15,1 Na_2O an. Die spontane Kristallisation kann durch kolloidale Verunreinigungen der Lösung leicht verzögert oder gar verhindert werden. Er beobachtete, daß dieses 6-Hydrat in verschiedenen Kristallformen auftreten kann. Übereinstimmend mit allen übrigen Autoren stellte er fest, daß ein Ortho-Salz Na_4SiO_4 aus wässriger Lösung nicht darstellbar ist. Unter veränderten Versuchsbedingungen erhielt er schon damals das später von Vesterberg genauer beschriebene 9-Hydrat. Mehr zufällig und nur einmal kristallisierte bei seinen Versuchen auch ein 5-Hydrat aus, also $Na_2SiO_3 \cdot 5\,H_2O$. Versuche über die Einwirkung von 50 %igem Alkohol und absolutem Alkohol führten zu keinen klaren Ergebnissen. Bemerkenswert ist noch seine Feststellung, daß Na_2SiO_3-Hydratkristalle frisch dargestellt sich klar lösen, mit zunehmendem Alter jedoch mit entsprechend stärkerer Trübung der Lösung.

Die hier referierten Ergebnisse finden sich kurz zusammengefaßt auch bei E. Jordis (Z. f. angewandte Chemie **20,** (1907), 1410). In einer späteren Arbeit von E. Jordis (Chemiker-Zeitung **38,** (1914) 922) gibt er für die gesicherten Hydrate mit 6 bzw. 9 H_2O die richtigen Schmelzpunkte 62,3° bzw. 47,2° an. Im Exsikkator soll nach E. Jordis feuchtes 9-Hydrat und ebenso das im übrigen etwas fragliche 10-Hydrat infolge des niederen Dampfdruckes der sirupösen Lösung in einen Sirup und ein wasserärmeres weißes Pulver zerfallen. Nach dem Erhitzen auf 100° enthält das kristallisierte Natrium-Silikat nach ihm noch 1,5 Mol H_2O. Versuche von E. Jordis zur Darstellung kristallisierter Kalium-Silikate aus wässriger Lösung blieben lange Zeit erfolglos. In einer Veröffentlichung (Z. anorg. Chem. **58,** (1908), 98) beschreibt er aber doch ein nach jahrelangem Stehen aus einer Kalium-Silikatlösung herausgekommenes kristallisiertes Kalium-Silikat von der Zusammensetzung $3{,}13\,K_2O \cdot 1\,SiO_2 \cdot 0{,}3\,H_2O$.

A. H. Erdenbrecher (Z. anorg. Chem. **124,** (1922), 340) versuchte die Frage nach der Existenz der verschiedenen Hydrate von Na_2SiO_3 auf physikalisch-chemischem Wege durch Aufnahme von Erhitzungskurven, des Schmelzdiagramms und der Dampfdruckkurven zu lösen. Danach existierten drei Hydrate mit 9, 6 und 4 Molekülen Kristallwasser, die bei Zimmertemparatur in entsprechenden Laugenkonzentrationen stabil sind. Dagegen gibt es die in der älteren Literatur angegebenen Hydrate mit 8, 7 und 5 H_2O nicht. Er beobachtete auch, daß gewisse Umwandlungen der Hydrate stattfinden können, so beispielsweise vom 4-Hydrat nach dem 6-Hydrat. Das 9-Hydrat läßt sich aus dem sogenannten Rohsilikat, einem unreinen 10-Hydrat des Meta-Silikates, darstellen durch Umkristallisieren aus einer Lösung, die in 30 ccm Wasser 6—8 g NaOH enthält. Nimmt man bei sonst gleichen Bedingungen stattdessen 18 g NaOH, so kristallisiert das Hexa-Hydrat aus, während man endlich aus einer Lösung von 26 g NaOH in 30 ccm Wasser das 4-Hydrat bekommen soll. Wesentlich ist, daß schon Erdenbrecher feststellte, daß verschiedene Hydrate in Abhängigkeit von der Konzentration der Lauge auskristallisieren können.

Von C. L. Baker, H. T. Woodward und A. Papst (Amer, Mineralogist **18,** (1933), 206, Zentralblatt 1933, II, 32) wurden in neuester Zeit vier verschiedene Hydrate des Natrium-Silikates dargestellt und durch den Schmelzpunkt und kristallographische Untersuchungen identifiziert und zwar folgende:

	F.P.
$Na_2SiO_3 : 9\ H_2O$	47,85°
$Na_2SiO_3 : 8\ H_2O$	48,35°
$Na_2SiO_3 : 6\ H_2O$	62,85°
$Na_2SiO_3 : 5\ H_2O$	72,20°

Schließlich sei noch darauf verwiesen, daß die Fa. Henkel u. Cie.—Düsseldorf zwei sehr gut kristallisierte Natrium-Silikate in den Handel bringt, ein 9-Hydrat und ein 5-Hydrat. Die Analysen dieser Handelsprodukte sind auf Seite angegeben.

Aus der vorliegenden Übersicht ist ersichtlich, daß die Angaben über die Existenz der verschiedenen Hydrate erheblich voneinander abweichen. Übereinstimmend sichergestellt ist lediglich das 9-Hydrat und das 6-Hydrat.

Im Gmelins Handbuch, 8. Aufl., Natriumband, S. 873 sind noch mehrere andere Hydrate angegeben. Die Angaben sind jedoch teilweise widerspechend. So beschreibt beispielsweise R. W. Harman (Journ. Phys. Chem. **31,** (1927), 511) als einziger ein 2,5-Hydrat, während wiederum das 4-Hydrat nur von Erdenbrecher (l. c.) angegeben wird und endlich ein 3-Hydrat nach Vesterberg nur durch Entwässerung des 9-Hydrates erhalten werden kann. Die Existenz von Hydraten mit mehr als 9 Mol H_2O ist noch weniger gesichert.

4. Das physikalisch-chemische Verhalten der wässrigen Natrium-Silikat-Lösungen.

Die sogenannten Wasserglaslösungen enthalten stets mehr SiO_2 als dem Verhältnis $SiO_2 : Na_2O = 2 : 1$ entspricht. Handelsüblich sind vielfach Lösungen mit 2,5 bis 2,8 Mol SiO_2 auf 1 Mol Na_2O. Doch kann der SiO_2-Gehalt auch über 3 Mol SiO_2 steigen. Versuche von E. Jordis (Z. anorg. Chem. **56,** (1907), 296) ergaben, daß man noch eine allerdings sehr ölige, hoch viskose Lösung erhält, wenn auf 1 Na_2O 4 bis 5 Mol SiO_2 gelöst werden. Im allgemeinen dürfte jedoch die übliche Grenze 2,5 bis 2,7 Mol SiO_2 auf 1 Na_2O sein. Diese Wasserglaslösungen interessieren hier wenig, da es sich dabei eindeutig um mehr oder weniger kolloidale Lösungen handelt. Natronlauge löst SiO_2 und zwar in jedem Zustand, also auch als Sand bis zu einem Maximum, das bedingt ist durch die Laugenkonzentration und die Temparatur. Ebenso löst auch Sodalösung SiO_2 in der Wärme völlig, vor allem wenn für eine Bindung des CO_2 gesorgt wird, so daß der Partialdruck des CO_2 praktisch stets Null ist.

Bemerkenswert ist auch noch die Feststellung von E. Jordis (Z. anorg. Chem. **58,** (1908), 98), daß eine Lösung von Natronwasserglas, die durch Zugabe von NaOH

auf das Verhältnis $Na_2O : SiO_2 = 1:1$ gebracht wird, nicht identisch sein muß mit einer Lösung derselben Zusammensetzung, die durch Kochen von Kieselsäure mit Natronlauge im angegebenen Verhältnis dargestellt wurde. Die im Natronwasserglas vorliegende kolloidale Kieselsäure geht offenbar allmählich in einer Zeitreaktion in kristalloides Na_2SiO_3 über, wie es durch Kochen von 2 Mol NaOH mit 1 Mol SiO_2 sogleich erhalten wird.

Zahlreiche physikalisch-chemische Untersuchungen in älterer und auch neuester Zeit befassen sich mit der Frage nach dem Zustand des Alkali-Silikates in der Lösung. Dabei sind zwei Punkte besonders wichtig. Es war festzustellen, ob bei einer Lösung das gesamte Silikat molekular- bzw. ionendispers gelöst ist oder ob ein Teil der Kieselsäure kolloidal vorliegt. Des weiteren interessiert die Frage nach dem Hydrolysengrad in einer echten Natrium-Silikatlösung und im Zusammenhang damit, ob in dieser Lösung SiO_3" — oder $HSiO_3$ — oder Si_2O_5" — Ionen vorhanden bzw. miteinander im Gleichgewicht sind. Nach E. Jordis und E. H. Kanter (Z. f. Elektrochem. **8,** (1902), 687) hydrolysiert Na_2SiO_3 nach der Gleichung $2\,Na_2SiO_3 + 2\,H_2O = Na_2Si_2O_5 + 2\,NaOH$. Denselben hydrolytischen Vorgang nimmt auch Hantzsch (Z. anorg. Chem. **30,** (1902), 296) an, auf Grund vergleichender Messungen der Leitfähigkeit von reinen Laugen und von Natrium-Silikatlösungen gleicher Na-Konzentration. Nach Jordis und Kanter (l. c.) bildet Na_2SiO_3 und Na_2CO_3 keine Mischkristalle. Sie folgern daraus, daß in Natrium-Silikatlösungen hauptsächlich Si_2O_5-Anionen vorliegen. Sie stellten auch auch schon fest, daß gelöstes Natrium-Silikat in dem Verhältnis $Na_2O : SiO_2 = 1 : 2$ fast restlos durch die Membrane diffundiert.

In neuerer Zeit haben sich mit der Frage nach dem Zustand der Alkali-Silikatlösungen vor allem R. W. Harman und G. Hägg befaßt unter Anwendung exakter physikalisch-chemischer Methoden. Harman (Journ. Phys. Chem. **29,** (1925) 1155) untersuchte die Leitfähigkeit von Silikatlösungen sehr verdünnt und auch konzentriert (0,005 molar bis 2,0) mit variierendem Verhältnis $Na_2O : SiO_2$ zwischen 1:0,5 (entsprechend Na_4SiO_4) und 1:4 (entsprechend $Na_2O \cdot 4\,SiO_2$). Bei den Leitfähigkeitsmessungen wurde gefunden, daß eine Lösung von Na_4SiO_4 und Na_2SiO_3 annähernd gleich und zwar recht gut leitet. Bei den alkaliärmeren, beginnend mit $Na_2Si_2O_5$ ist die Leitfähigkeit in verdünnter Lösung schlecht, in konzentrierter besser. Nach Ansicht des Verfassers wird die Wanderungsgeschwindigkeit in verdünnter Lösung und damit die Leitfähigkeit durch teilweise bereits kolloidal vorliegende Kieselsäure herabgesetzt. Aus den Versuchen schließt Har-

man, daß in Lösung nur Na_2SiO_3 und $Na_2Si_2O_5$ existieren, alle übrigen untersuchten Verhältnisse Gemische dieser Verbindungen einerseits mit NaOH, andererseits mit kolloidaler Kieselsäure sind.

Die Bestimmung der Überführungszahlen in Silikatlösungen mit variierendem Verhältnis $Na_2O : SiO_2$ und bei verschiedenen Konzentrationen führte Harman (Jour. Phys. Chem. **30**, (1926), 359) zu dem Schluß, daß in Lösungen, die mehr als 2 SiO_2 auf 1 Na_2O enthalten, keine einfachen SiO_3 Ionen enthalten sind, sondern solvatisierte einfache Ionen evtl. mit kolloidalem SiO_2 oder vielleicht komplexe Poly-Silikat-Ionen derart, daß ein einfaches Silikat-Ion zwar auch nur doppelte Ladung besitzt, aber soviel SiO_2 umfaßt, als dem Verhältnis $SiO_2 : Na_2O$ entspricht. In einer Meta-Silikatlösung sind die Ionen Na', OH' und SiO_3" vorhanden. Nach Harman (Journ. Phys. Chem. **30**, (1926), 917) fällt bei gleicher Konzentration der Aktivitätskoeffizient mit dem steigenden SiO_2-Gehalt der Lösung. In konzentrierter Lösung von Na_2SiO_3 sind etwa 40 %, in ionisiertem Zustand vorhanden.

Besonders maßgeblich sind die Messungen der Hydroxyl-Ionen-Konzentration, die ebenfalls Harman durchgeführt hat (Journ. Phys. Chem. **30.** (1926), 1100). In konzentrierter Lösung fällt die OH-Ionen-Konzentration im Vergleich zu reiner Lauge sprunghaft, wenn man zu dieser Lauge SiO_2 im Verhältnis 4 : 1 oder 2 : 1 oder 1 : 1 zusetzt (Verhältnis $NaOH : SiO_2$). Bei weiterem SiO_2-Zusatz ändert sich die Hydroxyl-Ionen-Konzentration nicht mehr. In verdünnter Lösung (kleiner als 0,05 normal) verläuft der Abfall der Hydroxyl-Ionen-Konzentration von reiner Lauge nach $Na_2Si_2O_5$ allmählicher, weil hier offenbar das NaOH nicht mehr in dem Maße gebunden wird wie in konzentrierter Lösung, sondern bereits ein Teil der Kieselsäure kolloidal gelöst ist und daher nicht mehr absättigend auf NaOH wirken kann. Na_2SiO_3 ist in verdünnter Lösung partiell dissoziiert und hydrolisiert. $NaHSiO_3$ ist in konzentrierter Lösung nur wenig hydrolysiert, wohl aber dissoziiert. In außerordentlichen verdünnten Lösungen besteht schon die Möglichkeit der Ausbildung einer kolloidalen Form der Kieselsäure.

Zu ähnlichen Ergebnissen kam Harman (Journ. Phys. Chem. **31**, (1927), 355) bei der Bestimmung der osmotischen Aktivität, des Dampfdrucks und der Gefrierpunktserniedrigung. Bei dem Verhältnis $Na_2O : SiO_2 = 1:1$ liegt sowohl hydrolytische Spaltung wie elektrolytische Dissoziation vor mit den Ionen Na', OH' und SiO_3", außerdem kristalloides H_2SiO_3. $Na_2Si_2O_5$ bzw. $NaHSiO_3$ liefert die Ionenarten Na', OH', $HSiO_3$' und wiederum kristalloides

H_2SiO_3. In Silikatlösungen mit 3 und mehr Mol SiO_2 auf 1 Na_2O liegen keine definierten Salze, sondern hoch aggregierte Poly-Silikat-Ionen vor. Die Untersuchung des Systems $SiO_2/Na_2O/H_2O$ bei 25° (Journ. Phys. Chem. **31**, (1927), 511) ergab die Existenz der Verbindung $Na_2O \cdot SiO_2$ mit 9, 6 und 2,5 Mol H_2O. Bis zu 2 SiO_2 auf 1 Na_2O enthält die Lösung kaum einen kolloidalen Bestandteil.

In einer letzten Arbeit konnte Harman (Journ. Phys. Chem. 31, (1927), 616) nachweisen, daß bei der elektrometrischen Titration von Na_2SiO_3 nach Zugabe von 1 HCl ein kleiner Abfall des Potentials, bei 2 HCl ein stärkerer auftrat. Er errechnete die Konstante der ersten Dissoziation für H_2SiO_3 zu $K_1 = 4{,}3 \times 10^{-10}$ (hydrolytisch $1{,}6 \times 10^{-10}$) $K_2 = 0{,}51 \times 10^{-16}$. Ferner fand er bei der Titration eine Lösung $Na_2O : SiO_2 = 1 : 4$ (Poly-Silikat) mit 10 n NaOH, daß das Gleichgewicht sich nicht sofort einstellt (in Übereinstimmung mit qualitativen Beobachtungen von Jordis). Er stellte auch fest, daß die OH-Ionen-Konzentration in einer Ortho-Silikatlösung nicht viel größer ist als in der Lösung des Meta-Silikats. Eine Erklärung für diese doch recht eigentümliche Erscheinung wird nicht gegeben. Kolorimetrische Untersuchungen führten in Übereinstimmung mit seinen zahlreichen anderen physikalisch-chemischen Messungen zu der Auffassung, daß in Ortho- bis Di-Silikatlösungen (Na_4SiO_4 bezw. $Na_2Si_2O_5$) nahezu alle Kieselsäure kristalloid vorliegt, in SiO_2-reicheren Lösungen dagegen in Abhängigkeit von den Konzentration zu einem größeren oder kleineren Teil kolloidal. Bei allen Verhältnissen von $SiO_2 : Na_2O$ diffundiert auch Kieselsäure durch die Membran. Bei 1 : 1 und 1 : 2 die Hauptmenge, bei 1 : 3 und 1 : 4 nur noch ein Teil.

Zu entsprechenden Ergebnissen kam auch G. Hägg (Z. anorg. Chem. **155**, (1926), 21). Aus elektrometrischen Messungen ergibt sich, daß in wässrigen Lösungen von Natrium-Silikat nur Na_2SiO_3 und $NaHSiO_3$ vorhanden ist. Bei der Hydrolyse von Na_2SiO_3 entsteht fast ausschließlich das $HSiO_3$-Ion. Im übrigen fand schon Kohlrausch (Z. phys. Chem. **12**, (1893), 773), daß die Äquivalentleitfähigkeit von Lauge bei SiO_2-Zugabe bis zu der Zusammensetzung der Lösung $Na_2O \cdot 2SiO_2$ abfällt, von da ab verläuft die Kurve nahezu horizontal.

Während nach den bisher referierten Autoren bei dem Verhältnis $2SiO_2 : 1Na_2O$ eine starke Änderung bei den verschiedensten Meßreihen eintritt, findet P. B. Ganguly (Jour. Phys. Chem. **31** (1927), 407) eine sprunghafte Änderung bei der Diffusion von Silikatlösung durch die Membrane erst bei dem Verhältnis $3SiO_2$ auf $1Na_2O$, so daß er erst von diesem Molekularverhältnis an eine

größere Menge Kieselsäure als kolloidal vorhanden betrachtet.

R. Schwarz und H. Richter (Ber. **60** (1927), 2263) führten Messungen der H-Ionen-Konzentration in Lösungen von kristallinem Na_2SiO_3 und $Na_2Si_2O_5$ bei 20° elektrometrisch durch. Als Hydrolysengrad errechneten sie für 0,1 n Na_2SiO_3 bei einem p_H von 12,54 28,2 %; für 0,1 n $Na_2Si_2O_5$ (p_H = 11,78) 6 %ige Hydrolyse. Die angegebenen Werte stimmen gut überein mit den von Harman (Journ. Phys. Chem. **31,** (1927), 355) angegebenen Hydrolysenwerten (für Na_2SiO_3 in 0,005 molarer Lösung: 27,8 %). Weiterhin fällten R. Schwarz und H. Richter aus Alkali-Silikatlösungen mit 1—16 Mol Base auf $1SiO_2$ durch Zusatz von Bariumchlorid-Lösung Barium-Silikat aus und bestimmten dessen Zusammensetzung. Reines $BaSiO_3$ fällt nur aus Lösungen, die auf $1SiO_2$ mindestens 15 Mol Base enthalten, während aus $NaHSiO_3$ bezw. $Na_2Si_2O_5$-Lösungen reines $BaSi_2O_5$ gefällt wird. Lösungen mit mehr als 1 Mol Base und weniger als 11 auf $1SiO_2$ ergeben Gemische von $BaSiO_3$ und $BaSi_2O_5$. Die Autoren ziehen aus diesen Versuchen den Schluß, daß in der wässrigen Lösung von Alkali-Silikaten nur 2 Ionenarten, nämlich SiO_3" und Si_2O_5" vorhanden sind. Das SiO_3"-Ion ist nur in stark alkalischer Lösung in meßbarer Menge vorhanden.

Zusammenfassend erhält man aus den zahlreichen hier angeführten Untersuchungen über den Zustand von Alkali-Silikatlösungen folgendes Bild: Das hypothetische Ortho-Silikat Na_2SiO_4 tritt nirgends durch eine besonders charakterisierte Änderung der Eigenschaften in Erscheinung. Nicht ganz geklärt ist dabei, daß offensichtlich zwischen Lösungen der Zusammensetzung Na_4SiO_4 und Na_2SiO_3 kein stärkerer Unterschied besteht.

Das Natrium-Silikat Na_2SiO_3 erleidet in wässriger Lösung Hydrolyse unter Bildung von $HSiO_3$' oder auch Si_2O_5"-Ionen; eine Unterscheidung dieser beiden Ionenarten ist nicht möglich. Die Grenze des rein kristalloiden Zustandes wird beim Di-Silikat $Na_2Si_2O_5$ erreicht, das nur verhältnismäßig schwach hydrolytisch gespalten ist. Lösungen mit mehr als $2SiO_2$ auf $1Na_2O$ enthalten stets einen gewissen Anteil kolloidaler Kieselsäure. Ihr Verhalten ist ziemlich konzentrationsabhängig, klare Vorstellungen über das Verhältnis der Ionen SiO_3" bezw. vor allem Si_2O_5" zu dieser kolloidalen Kieselsäure fehlen.

Die Untersuchungen, die somit als Silikationen in Lösung lediglich SiO_3" und Si_2O_5" (bezw. $HSiO_3$') zulassen, finden eine wichtige Ergänzung in den Arbeiten von R. Schwarz über definierte SiO_2-Hydrate. Durch Aufnahme der Dampfdruckisothermen und der Röntgenogramme wiesen R. Schwarz und H. Richter (Ber. **60,**

(1927), 1111) die Existenz der definierten Säuren H_2SiO_3 und $H_2Si_2O_5$ nach, die in topochemischer Reaktion aus kristallisiertem Na_2SiO_3 und $Na_2Si_2O_5$ dargestellt werden konnten. Im gleichen Jahre (l. c.) S. 2263 wurde von ihnen gezeigt, daß die Granatsäure $3SiO_2\,2H_2O$ und die Trisäure $3SiO_2 . H_2O$ Gemische der beiden ersten Kieselsäuren mit SiO_2 sind.

EIGENE UNTERSUCHUNGEN.

Bei der vorliegenden Arbeit wurden zunächst Versuche über die Darstellung kristallisierter Natrium-Silikate aus sehr konzentrierten Natronlaugen durchgeführt. Dabei sollte gleichzeitig eine weitere Klärung hinsichtlich der Existenz und Darstellung der verschiedenen Hydrate des Natrium-Meta-Silikats Na_2SiO_3 erreicht werden. Bei diesen Versuchen wurde ein neues in der bisherigen Silikatliteratur nicht beschriebenes Natrium-Silikat aufgefunden, das auf $1SiO_2\,3Na$ enthält. Weiterhin wurden zum Zwecke der Konstitutionsermittelung die hydrolytische Spaltung des neu gefundenen Tri-Silikates und des Di-Silikates mit Alkohol untersucht. Dabei gelang die Darstellung von Natrium-Di-Silikat, das bisher nur aus dem Schmelzfluß oder hydrothermal erhalten werden konnte. Schließlich wurden Versuche über den Gang der Entwässerung der Hydrate von Tri-Natrium und Di-Natrium-Silikat durchgeführt. Es ergibt sich daher folgende Unterteilung:

1. Darstellung eines Tri-Natrium-Silikats.
2. Darstellung verschiedener Hydrate des Natrium-Meta-Silikats aus konzentrierter Lauge.
3. Hydrolytische Spaltung von Natrium-Silikat in Alkohol.
4. Entwässerungsversuche.
5. Erörterung der Versuchsergebnisse.

1. Darstellung eines Tri-Natrium-Silikats.

Sämtliche Angaben auch der neuesten Literatur stimmen dahin überein, daß aus wässriger Lösung als natriumreichstes Silikat das Natrium-Meta-Silikat-Hydrat Na_2SiO_3 aq. erhalten werden kann. Die zahlreichen Versuche zur Darstellung eines Ortho-Silikats schlugen stets fehl. Bei meiner Untersuchung über die Darstellung von Meta-Silikat aus starker Lauge führte ich auch Versuche mit 50 %iger Lauge durch. Dabei wurde beobachtet, daß das Natrium-Meta-Silikat in dieser hochkonzentrierten Lauge verhältnismäßig wenig löslich ist; aus dem heißen Filtrat schieden sich beim Abkühlen nach einiger Zeit sehr schöne Kristalle ab, deren Analyse überraschenderweise

das Verhältnis 3 Na : 1 $SiSO_2$ lieferte . Allerdings wurde ich durch die Fa. Henkel & Cie.-Düsseldorf später darauf aufmerksam gemacht, daß das neu aufgefundene Tri-Natrium-Silikat schon in einer amerikanischen Patentschrift und auch in der Hauszeitschrift der Philadelphia Quartz-Companie beschrieben ist. Wie sich schließlich herausstellte, existieren sogar zwei amerikanische Patente aus neuester Zeit, in denen die Darstellung dieses neuen Tri-Silikats geschützt ist.

Nach dem amerikanischen Patent 1 948 730 der Philadelphia Quartz-Companie (Zentralblatt 1934, I, 3782) erhält man durch Kristallisation einer Lösung, die auf 100 Teile $Na_2SiO_3 . 9 H_2O$ 100 Teile NaOH und 100 Teile H_2O enthält, die kristallisierte Verbindung $3 Na_2O\ 2 SiO_2\ 11 H_2O$. Merkwürdigerweise ist dieselbe Verbindung in einem zweiten amerikanischen Patent Nr. 1 953 840 (Zentralblatt 1934, II, 997) der Grasselli Chemical Companie noch einmal geschützt, obwohl die angegebene Darstellung im Prinzip mit der vorhergehenden identisch ist. Nach dieser Patentschrift erhält man das sogenannte „Natrium-Pyro-Silikathydrat" ($Na_6Si_2O_7 . 10 H_2O$), indem man eine 90° heiße Lösung des Salzes pro 100 ccm mit 23 bis 55 g NaOH versetzt und dann auf 25° abkühlt. Die Mutterlauge kann neu verwendet werden. In einem Nachtrag (Zentralblatt 1935, II, 1235) gibt die Grasselli Chemical-Companie als Formel für das ausfallende Salz an: $Na_2SiO_3 . NaOH . 5 H_2O$. In der Hauszeitschrift der Philadelphia Quartz-Companie Band 14, Nr. 5 (Mai 1934) wird die neue Verbindung eingehend beschrieben. Es finden sich darin besondere Angaben über die mögliche technische Verwendung als Reinigungsmittel. Vor allem werden Angaben über das p_H der Lösung gemacht. Die Verbindung wird unter der Handelsbezeichnung „Metso 99" geliefert.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der kristallisierten Natrium-Silikate aus konzentrierter Lauge verwendete ich anfänglich Natrium-Silikat von E. Merck, das im Katalog mit der Formel $Na_2Si_2O_5 . 2 H_2O$ angegeben war. Beobachtungen bei der Verwendung dieses Silikates ließen vermuten, daß es nicht der im Katalog angegebenen Zusammensetzung entsprechen konnte. Es wurden daher zwei verschiedene Sendungen der Fa. E. Merck analysiert mit folgendem Ergebnis:

	1. Probe	2. Probe
SiO_2	56,99 %	55,85 %
Na_2O	22,81 %	24,17 %
H_2O	18,60 %	19,82 %
CO_2	1,11 %	0,40 %
	99,51 %	100,24 %

Verhältniszahl:	Si:	Na	: H_2O
Probe 1:	1 :	0,775	: 1,09
Probe 2:	1 :	0,838	: 1,18

Das Mercksche Natrium-Di-Silikat entspricht also nicht der Formel $Na_2Si_2O_5 . 2H_2O$, sondern ist wesentlich alkaliärmer und zwar um rund 20 %. Nach Mitteilung der Firma wird dieses Natrium-Di-Silikat durch Eindampfen einer Lösung gewonnen und dann einfach mechanisch zerkleinert. Es ist also nicht kristallin und schwankt etwas in seiner Zusammensetzung.

Bei den ersten Versuchen wurden wechselnde Mengen des Merckschen Natrium-Silikates (40 g, 30 g, 20 g, 10 g und 5 g) zunächst in 150 ccm Wasser heiß gelöst. Die Auflösung geht verhältnismäßig leicht; die Lösung selbst wird jedoch nicht ganz klar. Dann wurden 150 g NaOH zugegeben, so daß also das Natrium-Silikat in 50 %iger Lauge gelöst war. Der Zusatz des Ätznatrons zu der heißen Silikatlösung muß vorsichtig und in kleineren Teilen erfolgen, damit die Lösung nicht zu heftig ins Sieden gerät. Die auf etwa 50° abgekühlte Lösung wurde filtriert und blieb dann stehen. Je nach der Menge des zugesetzten Natrium-Silikates erfolgt dann nach kürzerer oder längerer Zeit eine starke kristalline Abscheidung. Beim ersten Versuch mit 40 g des Merckschen Silikates erfolgte schon nach einer halben Stunde in der klar filtrierten Lösung eine starke Ausscheidung von Kristallen. Das mikroskopische Bild war nicht ganz einheitlich. In der Hauptsache lagen große, längliche, spießige Platten vor. Dieses Präparat wird als Nr. 1 bezeichnet. Auch mit 30 g Natrium-Silikat trat verhältnismäßig rasch Kristallisation ein. Das Kristallbild unter dem Mikroskop deckte sich mit den Formen, die bei Nr. 1 beobachtet wurden. Ebenso tritt mit 20 g Na_2SiO_3 noch recht schnell eine kristalline Fällung ein: sehr einheitliche rechteckige, würflige bis plattige Kristalle. Diese Kristalle unterscheiden sich in in ihrer Form durchaus von den spießigen Kristallen der Kristallisation von Nr. 1. Das mit 20 g Natrium-Silikat gewonnene Präparat wird mit Nr. 2 bezeichnet.

Bei einem weiteren Versuch mit 10 g Natrium-Silikat wurde ebenfalls nach kurzer Zeit eine Kristallisation in From quadratischer Platten beobachtet. Dagegen kristallisierte bei Verwendung von nur 5 g Natrium-Silikat erst im Laufe der Nacht eine geringe Menge Salz aus, wiederum in Form der schon beschriebenen quadratischen Platten (Nr. 3). Die Präparate Nr. 1—3 wurden abgesaugt, auf Ton ohne Trockenmittel im Exsikkator von der Mutterlauge befreit und zur Analyse gebracht. Das Natrium wurde dabei nicht titriert, sondern als Natriumsulfat im Filtrat von der Kieselsäure nach Zersetzung mit Salz-

säure zur Auswage gebracht. Das Wasser wurde im Schiffchen unter gleichzeitigem Zusatz von Kalium-Bichromat bestimmt. Die Analysenergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle Nr. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nr.	% SiO_2	% Na_2O	% H_2O	% CO_2	Si : Na : H_2O	Ges. %
1	21,78	36,21	41,12	0,08	1 : 3,22 : 6,30	99,2
2	21,69	35,99	40,16	0,0	1 : 3,22 : 6,15	97,8
3	21,22	35,76	40,95	1,46	1 : 3,42 : 6,43	99,4

Die Analyse erweist, daß den beiden beobachteten recht verschiedenen Kristallformen, Spieße und viereckige Platten, dieselbe Zusammensetzung zukommt. Das aus 50 %iger Lauge bei Zimmertemperatur oder auch schon beim Abkühlen auskristallisierte Salz entspricht der Bruttozusammensetzung $3\,Na_2O \cdot 2\,SiO_2 \cdot 12\,H_2O$. Dabei ist die Festlegung $12\,H_2O$ nicht ganz gesichert. Erfahrungsgemäß enthalten die Kristallisationen aus konzentrieter Natronlauge neben anhaftendem NaOH stets auch überschüssiges anhaftendes Wasser. Es kann daher nicht ohne weiteres von der Hand gewiesen werden, auf Grund der hier erzielten Analysen, daß das Salz, wie in dem amerikanischen Patent angegeben ist, nicht 12 sondern $11\,H_2O$ enthält. Im übrigen entspricht das Salz in seiner Zusammensetzung durchaus dem Handelsprodukt „Metso 99". In der Zeitschrift „Soap" **11,** Nr. 2 (Zentralblatt 1935, I, 4003) gibt E. H. Jeglum in Übereinstimmung mit der Hauszeitschrift der Philadelphia Quartz-Companie die Zusammensetzung zu 23,83 % SiO_2, 36,89 % Na_2O und 39,27 % H_2O an, zusammen 99,99 %. Aus den angegebenen Zahlen, die wohl als Analysenzahlen anzusehen sind, ergeben sich die theoretischen Verhältniszahlen $SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 3{,}00 : 5{,}49$. Auffallend ist, daß das Präparat völlig frei von CO_2 sein soll und daß es den Amerikanern gelungen ist, das Salz aus hochkonzentrierter Lauge zu isolieren, ohne eine Spur von anhaftendem NaOH. Es werden jedoch keine näheren Angaben über die Darstellung im einzelnen gemacht.

Bei den weiteren Versuchen wurde geprüft, ob das Salz nicht aus Lauge mit 40 % NaOH dargestellt werden kann. 40 g Merck-Silikat wurden in 180 ccm Wasser heiß gelöst und zu der gekühlten Lösung allmählich 120 g Natriumhydroxyd zugegeben. Die Mengenverhältnisse entsprechen einer 40 %igen Natronlauge. Dabei wurde eine sehr eigentümliche Beobachtung gemacht. Die ganze Lösung erstarrte nach kürzester Zeit vollständig, aber nicht kristallin, sondern als Gel. Auch unter dem Mikroskop waren keinerlei Kristallformen erkennbar. Dieses Gel blieb monatelang stehen und wandelte sich in dieser Zeit langsam, aber vollständig, in große harte spießförmige Kristalle um. Diese wurden isoliert (Nr. 4) und auf Ton in

der üblichen Weise von der Mutterlauge befreit. Ein anderer Teil wurde mit Wasser gewaschen (Nr. 5). Auch die gallertige Masse war zu Anfang isoliert und analysiert worden (Nr. 6). Die Analyse der drei Präparate bringt Tabelle 2.

Tabelle 2.

Nr.	% SiO_2	% Na_2O	Si : Na
4	23,09	35,29	1 : 2,96
5	22,54	32,56	1 : 2,80
6	21,70	28,02	1 : 2,50

Die gallertartige Masse scheint ein Gemisch von Tri-Natrium- und Di-Natrium-Silikat zu sein, das dann sehr allmählich in grobkristallines Tri-Natrium-Silikat beim Stehen übergeht. Aus Analyse 4 bezw. 6 ist ersichtlich, daß in dem Augenblick, in dem die kristalline Masse analysiert wurde, diese Umwandlung noch nicht vollständig erfolgt war. Jedenfalls zeigt der Versuch, daß man bei 40 %iger Lauge bereits die Grenze der Existenzbedingungen des Tri-Natrium-Silikats erreicht. Es war anzunehmen, daß dabei die Menge des verwendeten Natrium-Silikats eine gewisse Rolle spielt. Es wurde daher ein weiterer Versuch mit 40 %iger Lauge in gleicher Menge wie zuvor durchgeführt, jedoch mit der halben Menge Natrium-Silikat. Aus der filtrierten klaren Lösung, die aus 180 ccm H_2O, 20 g Silikat und 120 g NaOH hergestellt war, erfolgte erst nach zweitägigem Stehen eine starke Abscheidung völlig einheitliche, kleiner Kristalle in Schiffchenform. Das isolierte Präparat wurde noch durch Abpressen zwischen gehärtetem Filtrierpapier von der Mutterlauge befreit (Nr. 7).

Außerdem wurde ein Versuch mit 45 %iger Lauge durchgeführt (40 g Silikat, 165 ccm H_2O, 135 g NaOH). Im Laufe der Nacht schieden sich große spießige Kristalle ab (Nr. 8). Zwei weitere Versuche wurden mit 35 %iger Lauge durchgeführt, angewendet 20 bezw. 40 g Silikat, 195 ccm Wasser, 105 g NaOH. Im Verlauf von 8 Tagen schied sich eine sehr einheitliche, mit bloßen Augen erkennbare Kristallisation in Form rhombischer Platten ab, allerdings nur bei dem Ansatz mit 40 g Silikat (Präparat Nr. 9). Die Analyse der in der üblichen Weise von der Mutterlauge befreiten Präparate bringt Tabelle 3.

Tabelle 3.

Nr.	Darstellung	% SiO_2	% Na_2O	% H_2O %	% CO_2	Si : Na : H_2O	Ges.
7	40 %ige Lauge	21,63	35,94	40,74	0,0	1 : 3,22 : 6,28	98,3
8	45 „	21,56	36,51	41,75	0,47	1 : 3,28 : 6,46	100,3
9	35 „	25,14	28,45	45,01	0,61	1 : 2,19 : 5,97	99,2
9 a	35 „	25,08	28,52	45,38	0,45	1 : 2,20 : 6,03	99,4

Tabelle 3 klärt die Darstellungsverhältnisse für das neue Tri-Natrium-Silikat. Man erhält es aus 40 bis 50 %iger Natronlauge, aus 40 %iger mit Sicherheit rein jedoch nur, wenn mit einer geringeren Menge an zugesetztem Natrium-Silikat gearbeitet wird. Offenbar bedeutet die 40 %ige Natronlauge eine gewisse Grenzkonzentration für die Existenz des Tri-Natrium-Silikats. Wie Nr. 9 zeigt, kristallisiert aus 35 %iger Lauge das Hexa-Hydrat des Di-Natrium-Silikats. Als Präparat 9a ist die Analyse eines Teils der Kristallisation von Nr. 9 aufgenommen, die dreimal mit kaltem Wasser gewaschen und dann durch Pressen zwischen gehärtetem Filtrierpapier getrocknet wurde. Man sieht, daß das Di-Natrium-Silikat-Hexa-Hydrat, ohne eine Änderung zu erleiden, mit kaltem Wasser gewaschen werden kann.

Das Tri-Natrium-Silikat ist ein kristallines weißes Pulver, mäßig hygroskopisch, in Wasser sehr leicht und völlig klar löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 90°. Die Konstitution der Verbindung soll später erörtert werden. Die Philadelphia Quartz-Companie formuliert das Salz als $Na_3HSiO_4 . 5H_2O$, während die Grasselli Chemical-Companie die Bruttoformel $Na_2SiO_3 . NaOH\,5H_2O$ angibt.

2. Darstellung verschiedener Hydrate von Natrium-Meta-Silikat aus konzentrierter Lauge

Weitere Versuche, die mit genau abgestuften Laugenkonzentration zwischen 35 und 40 %iger NaOH durchgeführt wurden, führten gleichzeitig zur Festlegung bestimmter Laugenkonzentrationen für die Darstellung des 5- bzw. 6-Hydrates des Natrium-Di-Silikats. Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß zunächst die Natronlauge der gewünschten Konzentration hergestellt wurde und zwar wurde mit 35, 36, 37,5, 38, 39 und 40 %iger Lauge gearbeitet. 200 ccm einer solchen Lauge wurden mit 20 g Merckschem Silikat versetzt, zur Lösung am Rückflußkühler kurz gekocht, dann rasch auf Zimmertemparatur gekühlt und im verschlossenen Erlenmeyer in die Schüttelmaschine gegeben. Die Kristallisation sollte in Bewegung erfolgen, um eine möglichst gleichmäßige Ausbildung der einzelnen Kristalle zu erreichen. Aus 35 %iger Lauge (200 ccm, 20 g Silikat) schied sich im Laufe der Nacht eine reichliche Kristallisation trapezförmiger Kristalle ab, die in ihrem Aussehen mit den von A. H. Erdenbrecher (Z. anorg. Chem. **124**, (1922), 339) als Mikrophotographie wiedergegebenen Kristallen übereinstimmten. Es ist die für das 6-Hydrat der Verbindung Na_2SiO_3 charakteristische Kristallform. Allerdings weist

schon Erdenbrecher darauf hin, daß dasselbe Hydrat auch in wesentlich anderen Formen auftreten kann.

Ein zweiter Versuch mit 35 %iger Natronlauge wurde mit größeren Mengen durchgeführt (80 g Silikat, 390 ccm Wasser, 210 g Natriumhydroxyd). Im Laufe von mehreren Tagen erfolgte reichliche Kristallisation in Form unregelmäßiger polyedrischer Kristalle. Diese Kristallisation erfolgte unter ständigem Schütteln der Lösung; gleichzeitig blieb ein anderer Teil ruhig stehen. Er lieferte große, spitze, flächenförmige Spieße, also wiederum eine andere Kristallform. Läßt man die 35 %ige Lauge ruhig stehen, so bekommt man einen ziemlich festen Kristallkuchen. Anteile davon wurden sehr verschieden behandelt:

10 a) dreimal mit Wasser gewaschen
10 b) sechsmal mit Wasser gewaschen
10 c) Kristallkuchen mit der Mutterlauge zerrieben
10 d) ebenso behandelt und dreimal mit Wasser gewaschen

Die Kristallisation unter Schütteln liefert ein einheitliches, feines Kristallpulver (11). In der nachfolgenden Tabelle sind die Analysen für diese verschieden behandelten Präparate aus 35 %iger Lauge zusammengestellt. Sie zeigen, daß eine weitgehende Entfernung der starken Lauge nicht durch einfaches Waschen möglich ist, sondern nur durch Zerreiben des Kristallkuchens oder, wenn man unter Schütteln klein kristallisieren läßt. Ein weiterer Ansatz mit 35 %iger Lauge (200 ccm und 20 g Natrium-Silikat) lieferte geschüttelt im Laufe einer Nacht eine reichliche Kristallisation (12) eines Gemisches aus verzerrten Polyedern und den charakterischen Trapezformen. Die Tabelle 4 bringt eine Zusammenstellung der Analysen des Natrium-Silikat-6-Hydrats aus 35 %iger Lauge.

Tabelle 4

Nr.	% SiO_2	% Na_2O	% H_2O	% CO_2	Ges. %	Si : Na : H_2O
10 a	24,48	31,95	44,23	0,0	100,7	1 : 2,53 : 6,02
10 b	24,24	31,50	43,45	0,28	99,5	1 : 2,52 : 5,98
10 c	25,14	28,45	45,01	0,61	99,2	1 : 2,19 : 5,97
10 d	25,08	28,52	45,38	0,45	99,4	1 : 2,20 : 6,03
11	25,05	27,42	48,45	0,61	101,5	1 : 2,12 : 6,45
12	25,69	27,36	46,95 (als Diff.)		—	1 : 2,06 : 6,10

Aus 35 %iger Lauge bekommt man also bei Zimmertemperatur stets und einheitlich reines Hexa-Hydrat.

Beim orientierenden Versuch mit 37,5 %iger Lauge hatte sich für die gewonnen Kristallisation das Verhältnis Si : Na = 1 : 2,55 ergeben, und zwar für eine neue und sehr typischer Kristallform, die bei dieser Kristallisation als einzige aufgetreten war. Die vorhergehenden Versuche hatten schon gezeigt, daß aus 35 %iger Lauge Di-Natrium-

Silikat-6-Hydrat herauskommt und aus 40 %iger Lauge das Tri-Natrium-Silikat. Deshalb ließ dieser erste Versuch mit 37,5 %iger Lauge vermuten, daß auch noch ein Natrium-Silikat mit dem Verhältnis Si : Na = 1 : 2,5 existieren könnte. Es wurde daher eine Versuchsreihe durchgeführt mit Laugen von 35 bis 40 %, um die neu auftretende Kristallform formelmälig zuordnen zu können. Das Ergebnis wird am besten in Tabellenform wiedergegeben. Die Versuche wurden je mit 200 ccm Lauge und 20 g Natrium-Silikat von Merck durchgeführt.

Tabelle 5.

Nr.	%-Gehalt der Lauge	Beobachtungen
13	36	Kristallisation zögernd, nach dem Animpfen 6-seitig abgeschrägte Kristalle, dazwischen vereinzelte Trapezformen.
14	37	Einheitliche Kristallisation von 6-seitigen abgeschrägten Kristallen.
15	37,5	Gemisch verschiedener Kristalle wie aus 37 %ig, vermischt mit Tri-Natrium-Silikat.
—	38	Gemisch wie bei 37,5 %.
—	39	Nach 2—3 Wochen noch keine Kristallisation.
—	40	

Die Analyse der reinen Kristallisationen aus 36- (Nr. 13), 37- (Nr. 14) und 37,5 %iger Lauge (Nr. 15) ergaben:

Nr. 13: 27,06 % SiO_2 29,66 % Na_2O 42,05 % H_2O 1,50 % CO_2.
SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 2,12 : 5,17.

Nr. 14: 26,69 % SiO_2 29,23 % Na_2O 41,21 % H_2O 0,75 % CO_2.
SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 2,12 : 5,14.

Nr. 15: 22,70 % SiO_2 33,46 % Na_2O 41,86 % H_2O.
SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 2,85 : 6,15.

In diesem Zusammenhang teile ich auch meine Anasye des von der Firma Henkel gelieferten Natrium-Meta-Silikats mit 5 Mol H_2O mit:

26,55 % SiO_2 29,77 % Na_2O 41,95 % H_2O 1,18 % CO_2
(zusammen 99,45 %).
SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 2,17 : 5,27.

Die Analyse des schön kristallisierten Henkelschen 5-Hydrats stimmt sehr gut mit der Analyse von Nr. 13 und Nr. 14 überein. Die Existenz eines definierten 5-Hydrats kann daher nicht mehr in Zweifel gezog enwerden. Die in Tabelle 5 mitgeteilten Versuche zeigen gleichzeitig, daß dieses 5-Hydrat spontan bei Zimmertemparatur nur aus einem sehr schmalen Konzentrationsbereich von NaOH auskristallisiert, denn schon 35 %ige Lauge lieferte prak-

tisch reines Hexa-Hydrat (vgl. Tabelle 4), während aus 37,5 %iger Lauge ein Gemisch auskristallisierte. Kristallform und Analyse zeigen, daß darin Tri-Natrium-Silikat, Di-Natrium-Silikat-5-Hydrat und eventl. auch sein 6-Hydrat enthalten sind.

Hier sei auch noch die Analyse des ebenfalls gut kristallisierten Meta-Silikats mit 9 H_2O von Henkel mitgeteilt.

Gefunden: 21,25 % SiO_2 22,64 % Na_2O 54,48 % H_2O 0,46 % CO_2
(zusammen 98,83 %).
$SiO_2 : H_2O = 1 : 2,06 : 8,55.$

Umkristallisationen

Das Tri-Natrium-Silikat wurde aus wässriger Lösung umkristallisiert. Dazu wurden 10 g des Präparates Nr. 7 (Si : Na = 1 : 3,22) in 10 ccm H_2O in der Kälte gelöst und die Lösung über Schwefelsäure im Exsikkator eingedunstet. Nach zwei Tagen war eine reichliche Kristallisation schöner großer Kristalle vorhanden.

Analyse: 25,85 % SiO_2 27,11 % Na_2O 46,87 % H_2O 0,35 % CO_2.
Gesamt 100,2 %.
$SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 2,03 : 6,05.$

Ferner wurden 45 g Di-Natrium-Silikat-6-Hydrat (Präparat Nr. 9) (SiO_2 : Na = 1 : 2,19) in 45 ccm Wasser gelöst und über Schwefelsäure zur Kristallisation gebracht. Die erhaltenen Kristalle ergaben:

25,99 % SiO_2 27,27 % Na_2O 46,74 % H_2O (ber.)
$SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 2,03 : 6,00.$

Eine zweite Umkristallisation des bei der ersten Umkristallisation erhaltenen Präparats mit 15 g in 20 ccm Wasser gab über Schwefelsäure nach kurzer Zeit erneut kristallisiertes Meta-Silikat-6-Hydrat.

Gefunden: 25,74 % SiO_2 25,29 % Na_2O
46,97 % Wasser (als Differenz berechnet).
$SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 2,05 : 6,09.$

Es fällt auf, daß bei diesen Umkristallisationen nicht das 9-Hydrat auskristallisierte, sondern das 6-Hydrat. Nach den Angaben der Literatur bekommt man das 6-Hydrat eigentlich nur bei Gegenwart eines erheblichen Überschußes an NaOH in der Lösung. Es wurden auch Versuche angesetzt, aus dem Merckschen Natrium-Di-Silikat mit dem Verhältnis SiO_2 : Na = 1 : 0,8 kristallisiertes Na_2SiO_3-Hydrat zu bekommen, indem dieses mit Wasser unter Zusatz von NaOH geschüttelt wurde. In der folgenden Tabelle ist das Ergebnis dieser Versuche zusammengestellt. Es wurden stets 25 g Silikat „Merck" und 50 ccm Wasser ver-

wendet und das Gemisch längere Zeit geschüttelt. Es trat dabei keine völlige Auflösung ein, der Bodenkörper wurde analysiert.

Tabelle 6.

Nr.	g NaOH zugesetzt	% SiO_2	% Na_2O	% H_2O (ber.)	SiO_2 : Na : H_2O
16	5	54,90	18,76	25,6	1 : 0,662 : 1,55
17	10	56,59	20,72	22,2	1 : 0,71 : 1,3
18	15	52,78	20,75	26,0	1 : 0,76 : 1,64
19	20	55,89	20,87	22,7	1 : 0,72 : 1,35
Silikat Merck		55,85	24,17	19,82	1 : 0,838 : 1,18

Es ist recht bemerkenswert, daß dieses Mercksche Silikat in keiner Weise mit Lauge reagiert, sondern selbst beim stärksten NaOH-Zusatz (20 g auf 50 ccm Wasser) noch Alkali abgibt. Bei diesen Versuchen wurde mehrfach beobachtet, daß sich aus dem Filtrat nach kurzem Stehen blättrige Kristalle abschieden. Die Analyse ergab, daß hier nun tatsächlich das 9-Hydrat herauskam.

Gefunden: 40,5 % SiO_2 21,78 % Na_2O 57,77 % H_2O (ber.)
$SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 2,06 : 9,4.$

Es gelang auch noch, drie Existenz eines Mono-Hydrats von Na_2SiO_3 sicher zu stellen, das bis jetzt nur einmal in der Literatur als wahrscheinlich existierend angegeben wird (A. H. Erdenbrecher, l. c.). Die Darstellung dieses Mono-Hydrats wird in anderem Zusammenhang besprochen.

3. Hydrolytische Spaltung von Natrium-Silikat in Alkohol.

a) Einwirkung von Aethylalkohol auf Tri-Natrium-Silikat.

Daß die Alkali-Silikate in wässriger Lösung stark hydrolytisch gespalten sind, geht aus den zahlreichen physikalisch-chemischen Untersuchungen, über die weiter vorne berichtet ist, hervor. Es wurden Versuche angestellt mit einem Lösungsmittel, in dem zwar NaOH aber nicht Alkali-Silikat löslich ist, um zu ermitteln, inwieweit auf diesem Wege NaOH abgespalten werden kann und ob dabei, wenn man von einem alkalireichen Silikat ausgeht, ein definiertes alkaliärmeres schließlich als Rückstand bleibt, das durch Alkohol nicht weiter zersetzt wird. Die Versuche wurden zunächst mit absolutem Aethylalkohol und Tri-Natrium-Silikat durchgeführt. Vorversuche hatten schon gezeigt, daß bei gewöhnlicher und auch bei erhöhter Temparatur durch Alkohol sehr tiefgreifend Alkali herausgenommen wird. Deshalb wurde zunächst sehr vorsichtig

mit absolutem über CaO destilliertem Alkohol bei tiefer Temperatur gearbeitet.

1. Versuch:

5,0 g Tri-Natrium-Silikat (Präparat Nr. 8, SiO_2 : Na = 1 : 3,28) wurden eine halbe Stunde mit 75 ccm abs. Alkohol bei —15° geschüttelt, dann filtriert, mit tiefgekühltem Alkohol zweimal gewaschen und im Filtrat durch Titration das Alkali bestimmt. Das Salz wurde erneut mit 75 ccm frischem Alkohol ebenso behandelt und wiederum im Filtrat das abgespaltene Alkali titriert. Aus den Titrationen errechnete sich, daß die Verhältniszahl für Na von 3,28 auf 3,17 beim ersten Schütteln und 3,14 beim zweiten Schütteln zurückgegangen war. Demnach scheint das Tri-Natrium-Silikat bei diesen sehr milden Bedingungen gegen abs. Alkohol beständig zu sein.

2. Versuch:

Dieser wurde wie Versuch 1 durchgeführt, jedoch nicht bei —15°, sondern bei —3 bis 0° (5 g Einwage, 75 ccm Alkohol, viermal eine halbe Stunde geschüttelt).

Na-Verhältniszahl zu Beginn	3,28	
Na-Verhältniszahl nach dem 1. Schütteln	3,18	
Na-Verhältniszahl nach dem 2. Schütteln	3,14	
Na-Verhältniszahl nach dem 3. Schütteln	3,11	
Na-Verhältniszahl nach dem 4. Schütteln	3,0	(nicht über CaO

Der Versuch zeigt, daß das Salz auch bei einer Temperatur wenig unter 0° noch gegenüber absolutem, wasserfreien Alkohol beständig ist.

3. Versuch:

Ebenso durchgeführt bei —3 bis 0°, 75 ccm abs. Alkohol, nicht über CaO destilliert, viermal geschüttelt.

Na-Verhältniszahl nacheinander:
3,28 (Beginn); 3,17; 3,08; 3,00; 2,91.

4. Versuch:

Während bisher nur Kältemischung angewandt wurde, wurde bei Versuch 4 in Eiswasser geschüttelt. Die übrigen Versuchsbedingungen sind die gleichen: 75 ccm abs. Alkohol, 32 mal eine halbe Stunde geschüttelt. Nachfolgend werden die ccm n/10 HCl angegeben, die nacheinander jeweils bei der Titration des Filters verbraucht wurden, Titration mit n/10 HCl in den Filtraten:

16,5; 23,8; 24,0; 26,5; 23,7; 21,0; 20,8; 21,1; 21,1; 16,3; 18,5; 18,5; 15,9; 13,6; 18,7; 15,2; 12,4; 10,7; 9,4; 8,8; 8,1; 5,75; 4,5; 4,0; 4,0; 3,5; 3,55; 3,4; 3,2; 3,0; 2,25; 4,55.

Das Endpräparat wurde analysiert:

48,50 % SiO_2 25,47 % Na_2O 23,55 % H_2O
$SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 1,03 : 1,62$.

Der Versuch wurde in derselben Weise mit dem Rest des 32mal extrahierten Präparates fortgesetzt, um festzustellen, ob die in der Analyse erreichte Verhältniszahl 1 : 1 nur zufällig war.

Titrationszahlen: 4,0; 2,7; 2,2; 2,1; 2,7; 1,7; 1,7; 1,2.

Schlußanalyse des Präparats: 51,81 % SiO_2 24,01 % Na_2O 21,24 % H_2O.
$SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 0,90 : 1,37$.

Außerdem wurde bei der H_2O-Bestimmung durch Verbrennung in erheblicher Menge CO_2 gefunden (3,6 %), vermutlich teilweise bedingt durch Verbrennung von anhaftendem Alkohol.

Das Ergebnis dieser Versuchsreihe ist, daß bei der Hydrolyse mit Alkohol von 0° kein scharfer Haltepunkt auftritt. Alkali wird stetig herausgespalten. Das Ergebnis dieses Versuches steht im Widerspruch mit den vorhergehenden, die eine kaum merkliche Hydrolyse durch Alkohol zeigten. Der Unterschied ist wohl dadurch bedingt, daß die Temperatur dieser letzten Versuchsreihe genau 0° war, während bei allen vorhergehenden bei Temperaturen unter 0° mit dem Schütteln begonnen wurde, so daß erst kurz vor Beendigung jedes Schüttelns die Temperatur von 0° eben erreicht wurde. Daß die Temperatur von 0° kritisch ist, zeigt auch der folgende Versuch.

5. Versuch:

3,3 g Tri-Natrium-Silikat mit der Na-Zahl 3,42 werden drei Stunden mit 75 ccm Alkohol bei —15 bis —3° geschüttelt. Na-Zahl am Ende: 3.05. Beim darauffolgenden Schütteln wurde die Temperatur von 0° eingehalten. Dabei ergab sich eine Na-Zahl von 2,87.

Die ganzen Versuche zeigen übereinstimmend, daß abs. Alkohol unter 0° das Tri-Natrium-Silikat kaum hydrolysiert. Dagegen wird ihm durch Alkohol von 0° das Alkali stetig entzogen bis zu einer Na-Zahl unter 1,0.

Die Methode durch Titration des Alkalis im Filtrat, die Na-Verhältniszahl des Präparats festzulegen, wurde besonders geprüft. Aus der Titration wurde bei einem einem solchen Versuch die Na-Zahl 2,89 ermittelt, durch Analyse des Restpräparates selbst 2,87.

Die Versuche Aethanol-Tri-Natrium-Silikat machen gleichzeitig wahrscheinlich, daß auch das Di-Natrium-Sili-

kat gegen Alkohol höchstens bei Temparaturen unter 0° beständig ist.

b) Einwirkung von Methanol auf Di-Natrium-Silikat (Na_2SiO_3).

1. Versuch:

5 g $Na_2SiO_3 \cdot 5\,H_2O$ (Henkel $SiO_2 : Na = 1 : 2{,}17$) wurden drei Stunden mit 250 ccm Methanol am Rückflußkühler gekocht. Der abfiltrierte Niederschlag wurde erneut zwei Stunden mit frischem Methanol gekocht und dasselbe noch einmal wiederholt.

Na-Zahl zu Beginn: 2,17, nach dem ersten Kochen: 0,87, nach dem dritten: 0,34 (Analyse des Restes 68,04 % SiO_2, 11,92 % Na_2O, 20,04 % H_2O Differenz), $SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 0{,}34 : 0{,}89$).

Das Ergebnis dieses ersten Versuches, daß siedendes Methanol Di-Natrium-Silikat restlos zersetzt, wurde in einem zweiten Versuch bestätigt.

2. Versuch:

5 g Silikat wurden siebenmal nacheinander je zwei Stunden mit 250 ccm Methanol gekocht. Titrationszahl der Filtrate nacheinander in n/1 ccm HCl: 31,0; 10,4; 7,7; 3,9; 2,4; 1,5; 0,8.

Analyse des Restes: 78,01 % SiO_2 5,08 % Na_2O
16,9 % H_2O (als Differenz).
$SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 0{,}13 : 0{,}72$.

Durch noch dreimalige Wiederholung wurde noch mehr Na entzogen, der Rest war praktisch reine Kieselsäure:

77,0 % SiO_2 2,2 % Na_2O 18,16 % H_2O.
$SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 0{,}05 : 0{,}77$.

Während die vorhergehenden Versuche mit 5 g Silikat und jeweils 250 ccm Methanol durchgeführt wurden und zu dem Ergebnis führten, daß Na_2SiO_3 ohne Haltepunkte von siedendem Methanol zersetzt wird, ergab derselbe Versuch mit 20 g Silikat ein anderes Bild. Nachfolgend werden zwei solche Versuchsreihen wiedergegeben, bei denen 20 g Silikat mit je 250 ccm Methanol wiederholt gekocht und das in das Methanol übergegangene Alkali titriert wurde. Die verbrauchten ccm HCl sind in g Na umgerechnet. Dies ist im vorliegenden Fall die einzig mögliche Art der Angabe, da sich gezeigt hatte, daß in das Methanol Na nicht nur als NaOH, sondern auch an Kieselsäure gebunden übergeht.

1. Reihe:

Stunden	6	40	3	6	14	3	3
g Na (im Filtrat)	1,81	0,47	0,27	0,25	0,28	0,14	0,12

2. Reihe:

Stunden	$2\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	2	2	12
g Na (im Filtrat)	1,95	0,33	0,27	0,25	0,31.

Es fällt sofort auf, daß bei beiden Versuchen beim ersten Kochen mit Methanol eine sehr große Menge Alkali abgespalten wird. Dann erkennt man vor allem bei der zweiten Reihe, daß von der zweiten Extraktion an ziemlich gleiche Mengen übergehen, so daß man glauben könnte, eine gleichmäßige nicht sehr hohe Löslichkeit des Bodenkörpers in Methanol vor sich haben, oder auch eine nach der ersten starken Zersetzung nur sehr langsam fortschreitende Abgabe von Alkali.

In der zweiten Reihe wurde der Bodenkörper nach der vierten Extraktion analysiert.

$$32{,}74\ \%\ SiO_2 \quad 15{,}33\ \%\ Na_2O$$
$$SiO_2 : Na = 1 : 0{,}91.$$

Daß der Versuch mit 5 g und 20 g Silikat so verschieden verläuft, hat wohl seine Ursache darin, daß bei 20 g viel eher eine gewisse Alkalität des Methanols, die dann den weiteren Zerfall hemmt, erreicht wird, als mit 5 g.

In einem neuen Versuch wurde der Bodenkörper nach der ersten Extraktion untersucht (20 g Silikat, 14 Stunden mit 250 ccm Methanöl am Rückflußkühler gekocht.

Analyse des Bodenkörpers: $45{,}66\ \%\ SiO_2$ $26{,}52\ \%\ Na_2O$
$27{,}82\ \%\ H_2O$ (ber.).

$$SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 1{,}13 : 2{,}03.$$

Über P_2O_5 sank der H_2O-Gehalt auf 1,44 Mol/1 Si.

Nach erneutem zweistündigen Kochen mit 250 ccm Methanol ergab der Bodenkörper 50,85 % SiO_2, 25,80 % Na_2O, 23,35 % H_2O.

$$SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 0{,}98 : 1{,}53.$$

Diese Versuche lassen erkennen, daß offenbar das Di-Natrium-Silikat in Methanol 1 NaOH sehr schnell abspaltet, weiteres NaOH jedoch nur sehr allmählich. Der Unterschied im Verhalten bei Versuchen mit viel oder wenig Silikat bei gleicher Alkoholmenge deutet daraufhin, daß die Abspaltung des zweiten Natrium-Atoms dadurch völlig verhindert werden kann, daß man dem Methanol von vornherein NaOH zusetzt. Die Vermutung wurde nachfolgend experimentell geprüft.

Versuch A:

Das mit NaOH versetzte Methanol enthielt nach der Titration im Liter 13,9 g. 10 g Silikat Henkel mit 5 H_2O wurden erst zwei Stunden mit 250 ccm dieses NaOH-halti-

gen Methanols gekocht, dann ein kleiner Teil des Rückstandes feucht analysiert und das Verhältnis SiO_2 : Na festgestellt. Der Hauptteil wurde 14 Stunden erneut in gleicher Weise mit frischem NaOH-haltigem Methanol gekocht und wiederum der Rückstand analysiert. Dies wurde noch zweimal wiederholt.

	SiO_2 : Na
Zu Beginn	1 : 2,17
nach dem 1. Kochen (2 Stunden)	1 : 1,22
nach dem 2. Kochen (14 Stunden)	1 : 1,15
nach dem 3. Kochen (2 Stunden)	1 : 1,20
nach dem 4. Kochen (3 1/2 Stunden)	1 : 1,15

Eine weitere Versuchsreihe (Versuch B) wure ebenso durchgeführt mit Methanol, das im Liter nur noch 7 g NaOH enthielt und schließlich noch eine dritte Versuchsreihe mit 3,5 g NaOH in einem Liter Methanol (Versuch C).

Versuch B:

	SiO_2 : Na
Zu Beginn	1 : 2,17
nach dem 1. Kochen (2 Stunden)	1 : 1,17
nach dem 2. Kochen (3 Stunden)	1 : 1,14
nach dem 3. Kochen (2 Stunden)	1 : 1,12
nach dem 4. Kochen (15 Stunden)	1 : 1,12.

Versuch C:

	SiO_2 : Na
Zu Beginn	1 : 2,17
nach dem 1. Kochen (4 Stunden)	—
nach dem 2. Kochen (18 Stunden)	1 : 1,04
nach dem 3. Kochen (22 Stunden)	1 : 0,98
nach dem 4. Kochen (2 Stunden)	1 : 0,98

Bei Versuch D wurde das von mir dargestellte Meta-Silikat-6-Hydrat (Präparat Nr. 1) in derselben Weise mit Methanol, enthaltend 7 g NaOH pro Liter, am Rückflußkühler mehrmals gekocht. Der Rückstand wurde mit Methanol und dreimal mit Aether gewaschen und im Exsikkator getrocknet und zwar wurden dreimal hintereinander je zwei Stunden 4 g mit 250 ccm dieses alkalihaltigen Methanols gekocht. Analyse des Rückstandes:

44,79 % SiO_2 25,16 % Na_2O 24,13 % H_2O 3,53 % CO_2
$SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 1,09 : 1,49.$

Die Analyse ist dadurch erschwert, daß das Präparat offenbar sehr leicht Alkohol einschließt; außerdem wird es an der Luft rasch klebrig.

Der hohe CO_2-Gehalt ist mit dadurch bedingt, daß eine Anreicherung an dem als Verunreinigung im Silikat vorhandenen Natrium-Karbonat eintritt. Deshalb wurde ein zweiter präparativer Versuch durchgeführt mit einem

frisch dargestellten nahezu CO_2-freien Natrium-Silikat-Hexa-Hydrat mit dem Verhältnis $SiO_2 : Na = 1 : 2{,}06$.

6 g davon wurden zweimal hintereinander mit je 250 ccm Methanol, enthaltend 0,35 g NaOH in 100 ccm, gekocht. Analyse des Rückstandes nach dem Trocknen im Vakuum-Exsikkator über Schwefelsäure.

50,34 % SiO_2 25,84 % Na_2O 23,12 % H_2O 0,77 % CO_2.
$SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 0{,}99 : 1{,}53$.

Beim langen Liegen über H_2SO_4 ging der H_2O-Gehalt von 1,53 auf 1,40 Mol zurück.

Zur Sicherstellung des Ergebnisses der Einwirkung von alkalihaltigem Methanol auf Tri-Natrium-Silikat wurde noch ein weiterer Parallelversuch durchgeführt.

5 g Meta-Silikat-6-Hydrat wurden erst eine Stunde, dann erneut 14 Stunden mit 250 bzw. 500 ccm Methanol, enthaltend 0,5 g NaOH in 100 ccm, gekocht. Rückstand:

52,20 % SiO_2 27,38 % Na_2O 18,95 % H_2O 1,42 % CO_2
$SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 1{,}02 : 1{,}21$.

Die Versuche zeigten eindeutig, daß es gelingt, mit methylalkoholischer Natronlauge das Di-Natrium-Silikat zu spalten nach der Gleichung:

$$Na_2SiO_3 + H_2O = NaHSiO_3 + NaOH.$$

Dabei wurde die NaOH-Konzentration des Methanols ziemlich variiert, zwischen 0,35 und 1,4 g NaOH in 100 ccm. In jedem Fall wird zunächst schon bei der ersten Kochung die Hälfte des Natriums aus dem Di-Natrium-Silikat herausgespalten. Bei den weiteren Kochungen ändert sich die Na-Zahl des Bodenkörpers kaum mehr. Es ist somit möglich, das bisher aus Lösung nicht dargestellte Silikat $NaHSiO_3$ auf diesem Wege zu bekommen. Ob schließlich die Verbindung, die wohl 1,5 Mol H_2O insgesamt enthält, als $NaHSiO_3$, H_2O oder $Na_2Si_2O_5$, 3 H_2O zu formulieren ist, bleibt offen. Daß es bisher nicht gelang, diese Verbindung aus wässriger Lösung zu isolieren, erscheint auf Grund ihrer Eigenschaften verständlich. Das mit Alkohol und Aether gewaschene und über H_2SO_4 getrocknete Pulver wird an der Luft sofort schmierig und zieht stärkstens Wasser an. Führt man die Spaltung in Methanol mit frischem kristallisiertem Na_2SiO_3, 6 H_2O durch, so bleiben die charakteristischen Trapezformen, in denen dieses Salz kristallisiert, im ganzen erhalten. Die einzelnen Kristalle sind allerdings etwas zerfressen. Reines NaOH-freies Methanol dagegen hydrolysiert, wie in den vorangehenden Versuchen gezeigt wird, Na_2SiO_3 bei wiederholter Extraktion fast bis zur reinen Kieselsäure. Andererseits stabilisert schon ein geringer NaOH-Zusatz die Verbindung $NaHSiO_3$ völlig sicher.

Es mußte nunmehr noch die Frage beantwortet werden, wie starke methylalkoholische Lauge sich gegen Di-Natrium-Silikat verhält, bzw. ob es gelingt, durch Einwirkung einer solchen Lauge die Verbindung $NaHSiO_3$ wieder in ihre Ausgangssubstanz zurückzuführen. Es wurden 5 g $NaHSiO_3$. 1 H_2O vom vorstehenden Versuch (SiO_2 : Na = 1 :1,02) mit 250 ccm Methanol, das in 100 ccm 23 g NaOH enthielt, 4 Stunden gekocht. Der Rückstand ergab folgende Analyse:

42,08 % SiO_2 44,86 % Na_2O 12,22 % H_2O 1,0 % CO_2.
SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 2,07 : 0,97.

Dieser Rückstand wurde erneut mit 250 ccm derselben Lauge zwei Stunden gekocht. Analyse:

40,10 % SiO_2 45,76 % Na_2O 11,81 % H_2O 0,83 % CO_2.
SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 2,20 : 0,98.

Es gelingt also, die Verbindung Na_2SiO_3 und NaOH in Methanol wieder aufzubauen und zwar erhält man dabei ein neues Hydrat (Na_2SiO_3 . 1 H_2O), dessen Existenz bisher von Erdenbrecher (l. c.) lediglich vermutet wurde[1]).

Schließlich muß noch eine Beobachtung erwähnt werden. Bei dem Kochen des Di-Natrium-Silikats mit methylalkoholischer Lauge gehen in das Filtrat auch beträchtliche Mengen SiO_2 über. Verdünnt man dieses mit Wasser, so scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab. So wurden beispielsweise 250 ccm Filtrat der auf S. 32 erwähnten Kochung mit 0,35%iger methylalkoholischer Natronlauge (Rückstand SiO_2 : Na = 1 : 0,99) mit 30 ccm H_2O versetzt. Der entstehende Niederschlag ergab:

54,28 % SiO_2 20,23 % Na_2O 21,44 % H_2O 2,46 % CO_2.
SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 0,71 : 0,29.

Ebenso wurde das Filtrat von der Darstellung der Verbindung SiO_2 : Na = 1 : 1,02 (S. 32) mit H_2O verdünnt.

Analyse des Niederschlags: 53,02 % SiO_2 21,78 % Na_2O.
SiO_2 : Na = 1 : 0,79.

Es fällt also hier durch Verdünnen mit Wasser eine verhältnismäßig alkalireiche Kieselsäure heraus.

4. Entwässerungsversuche.

In diesem Abschnitt sind Versuche über die Abgabe von Wasser bei den verschiedenen Natrium-Silikaten zusammengestellt und zwar sowohl über Schwefelsäure als

[1]) F. Krauß und C. Oethner (Z. anorg. Chem. **227**, (1935) 345) stellten die Existenz eines Monohydrats beim tensimetrischen Abbau der höheren Hydrate in einem geringen Bereich fest. Sie bestätigten nach dieser Methode das 9-, 6-, 4- und 1-Hydrat.

auch bei erhöhter Temperatur im trocknen CO_2-freien Luftstrom. Diese Versuche sind wichtig im Zusammenhang mit der Frage nach der Konstitution der wasserhaltigen Alkali-Silikate. Hier werden lediglich die experimentellen Resultate wiedergegeben. Die Diskussion dieser Ergebnisse wird im nächsten Abschnitt durchgeführt.

a) Wasserabgabe des Tri-Natrium-Silikats.

1 bzw. 1,5 g des Präparats Nr. 8 ($SiO_2 : Na : H_2O$ = 1 : 3,28 : 6,46) wurden über konz. Schwefelsäure gehalten und zuerst jeden Tag, später in größeren Abständen immer wieder gewogen. Das Ergebnis bringt Tabelle 7.

Tabelle 7.

	Wasserabgabe in Mol H_2O	
	1. Reihe	2. Reihe
1. Tag	1,53	1,57
2. Tag	0,95	0,91
3. Tag	0,49	0,58
4. Tag	0,12	0,12
5. Tag	0,06	0,09
6. Tag	0,08	0,07
7. Tag	0,06	0,07
8. Tag	0,04	0,04
9. Tag	0,03	0,03

In den ersten drei Tagen werden insgesamt 2,97 bzw. 3,06 Mol Wasser abgegeben. In sechs weiteren Tagen 0,39 bzw. 0,42 Mol. Der Versuch besagt, daß über Schwefelsäure das 6-Hydrat des Tri-Natrium-Silikats zum Tri-Hydrat abgebaut wird. Dieses gibt noch sehr langsam weiterhin etwas Wasser ab, so daß nach dem 9. Tag 3,36 bzw. 3,48 Mol Wasser abgegeben sind. Ursprünglich waren 6,46 Mol H_2O vorhanden. Das Tri-Hydrat ist also über Schwefelsäure beständig. Am 35. Tag sind noch 2,79 bzw. 2,74 Mol Wasser im Silikat vorhanden. Dieser sehr langsame Verlust an Wasser führt auch im Verlauf von weiteren 100 Tagen nicht zu einem definierten Hydrat, sondern bleibt bei 2,45 bzw. 2,70 Mol H_2O stehen.

Dasselbe Salz wurde auch bei erhöhter Temperatur stufenweise entwässert und zwar diesmal Präparat Nr. 7 ($SiO_2 : Na : H_2O$ = 1 : 3,22 : 6,28). Den Verlauf der Wasserabgabe in langsam strömender, trockner Luft im elektrischen Röhrenofen bringt Tabelle 8. Es wurde jeweils die Gewichtszunahme des vorgelegten Chlorcalciums und gleichzeitig die Gewichtsabnahme des Schiffchens festgestellt. Beide stimmten überein. Einwage: 0,5360 g.

Tabelle 8.

Temp.	Zeit (Stunden)	Abgegebene Menge H_2O mg	Mol
115°	2	157,0	4,51
	2	19,6	0,57
	2	7,4	0,21
	2	1,2	0,03
180°	2	12,2	0,40
	2	0,0	0,0
400°	2	17,0	0,49

Die Entwässerung ergibt, daß bei 115° von den vorhandenen 6,28 Mol Wasser 5,29 Mol abgegeben werden, dann bei 180° ein weiteres halbes Mol. Das letzte halbe Mol Wasser ist sehr schwer zu entfernen. Bei der Steigerung der Temperatur auf 400° wurde beobachtet, daß erst kurz vor Erreichung dieser Temperatur dieses letzte Wasser austrat.

b) Entwässerung des Di-Natrium-Silikats mit 6 bzw. 5 H_2O.

Die Wasserabgabe des Hexa-Hydrats über Schwefelsäure verlief in zwei Parallelversuchen zwar völlig gleichartig, aber sehr wenig charakteristisch. Verwendet wurde Präparat Nr. 9 (SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 2,19 : 5,97). Es wurde jeden Tag ausgewogen, dabei ergaben sich für die im Salz zurückbleibenden Mole H_2O nacheinander folgende Zahlen: 5,97; 5,77; 5,69; 5,39; 5,32; 5,28; 5,20; 5,02; 4,50; 4,33; 3,93; 3,90; 3,86; 3,67; 3,39; 3,20; dann mit einem Zeitabstand von mehreren Tagen 2,69; 2,39; 2,28; 1,93. Hier wurde der Versuch abgebrochen, obwohl noch keine Konstanz erreicht war. Jedenfalls konnte die Angabe der Literatur, daß das 6-Hydrat über Schwefelsäure in das Tri-Hydrat übergeht, nicht bestätigt werden. In der ganzen Reihe ist nirgends ein ausgeprägter Haltepunkt. Die thermische Entwässerung wurde mit einem umkristallisierten Di-Natrium-Silikat (vergl. S. 25 SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 2,03 : 6,05) durchgeführt. Einwage: 0,4624 g.

Tabelle 9.

Temp.	Zeit (Stunden)	Abgegebene Menge H_2O mg	Mol
92°	2	122,6	3,42
	2	10,6	0,30
	2	7,0	0,19
130°	3	67,8	1,89
	2	0,0	0,0
400°	2	8,6	0,24
		zusammen:	6,04

In derselben Weise wurde das 5-Hydrat von Henkel (SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 2,17 : 5,27) entwässert. Einwage: 0,5754 g.

Tabelle 10.

Temp.	Zeit (Stunden)	Abgegebene Menge H_2O mg	Mol
100°	2	184,0	4,03
	2	48,0	1,05
	2	0,8	0,02
400°	2	8,8	0,19
		zusammen:	5,29

Das Di-Natrium-Silikat mit 6- bzw. 5 H_2O verliert sein Wasser fast vollständig schon bei einer Temperatur von 100 bis 130°. Bei allen Versuchen blieb allerdings ein Rest von nahezu $^1/_4$ Mol Wasser, der erst bei Glühtemperatur herausgeht. Ob aber diesem eine besondere Bedeutung zukommt, erscheint deshalb sehr fraglich, weil häufig die letzten Reste Wasser erst bei stark erhöhter Temperatur abgegeben werden.

Schließlich wurden auch noch mit der Verbindung $Na_2SiO_3 \cdot 6\,H_2O$ (Präparat S. 25 $SiO_2 : Na : H_2O = 1 : 2{,}03 : 6{,}05$) zwei Entwässerungsversuche in der Trockenpistole bei Wasserstrahlvakuum durchgeführt. Sie sind in Tabelle 11 und 12 wiedergegeben.

Tabelle 11.

Temp.	Zeit (Stunden)	mg H_2O abgegeben	Mol H_2O im Salz
56°	$2\,^1/_2$	74,2	3,17
	$2\,^1/_2$	8,4	2,85
	2	3,4	2,71
	14	8,0	2,40
	6	0,4	2,40
80°	14	16	1,78
	3	0,4	1,78
100°	3	25	0,81
	3	6,4	0,56
	14	3,4	0,42
	6	0,8	0,39
	17	0,4	0,38
175°	4	1,0	0,34
200° (Ofen) (strömender Stickstoff)		5,2	0,14

Tabelle 12.

Temp.	Zeit (Stunden)	mg H_2O abgegeben	Mol H_2O im Salz
56°	2	40,4	3,66
	2	7,0	3,25
	2	3,0	3,07
	2	2,4	2,93
	2	0,4	2,90
	2	0,8	2,86
	2	0,0	2,86
100°	3	32,8	0,92
	3	1,4	0,84
500°	—	—	0,83

Die beiden Versuche zeigen wiederum die leichte Entfernbarkeit von fast allem Wasser bei Temperaturen bis 100°. Ob wirkliche Stufen vorliegen, kann erst auf Grund weiterer Untersuchungen behauptet werden. Die Entwässerung zum Tri-Hydrat als erste Stufe ist einigermaßen deutlich. Zusammenfassend ergibt sich, daß die Entwässerungsversuche wenig befriedigend verlaufen sind. Jedenfalls sind zur endgültigen Klärung weitere Versuche notwendig.

5. Erörterung der Versuchsergebnisse.

Im präparativen Teil dieser Arbeit ist die Darstellung folgender Verbindungen beschrieben:

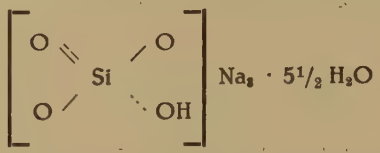
$3Na_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 12H_2O$
$Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 6H_2O$
$Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$
$Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 1H_2O$
$Na_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$.

Die Aufstellung von Konstitutionsformeln für diese Verbindungen erscheint zunächst sehr einfach. Man könnte das Tri-Natrium-Silikat als $Na_3HSiO_4 \cdot 5^1/_2\ H_2O$ formulieren, das Meta-Silikat als Na_2SiO_3 mit verschiedenem Hydratwasser. Für die letzte Verbindung bleibt dann zwangsläufig die Formel $NaHSiO_3 \cdot 1\ H_2O$ bzw. $Na_2Si_2O_5 \cdot 3\ H_2O$.

Noch nicht veröffentlichte Untersuchungen an Aluminaten durch R. Scholder und Mitarbeiter haben gezeigt, daß bei den Aluminaten sowohl echte Hydroxosalze existieren, z. B. $Na^4[Al(OH)^7]$, als auch Oxo-Hydroxosalze. Als solches liegt zweifellos das Mono-Natrium-Aluminat vor. Die Untersuchungen von R. Scholder und Mitarbeitern (Z. f. angewandte Chem. [1936]) haben auch beim 3-wertigen Eisen einerseits farblose Hydroxosalze nachgewiesen; auf der anderen Seite existieren zwei isomere Formen eines Meta-Ferrits von der Formel $NaFeO_2$.

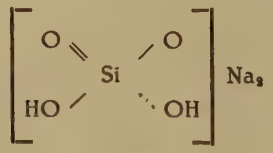
Bei den Silikaten steht außer Zweifel, daß sowohl die Säure H_2SiO_3 wie $H_2Si_2O_5$ normalerweise salzbildend auftreten kann. Es gelingt bekanntlich, auf thermischem Wege die kristallisierten wasserfreien Silikate Na_2SiO_3 bzw. $Na_2Si_2O_5$ darzustellen. Dagegen besteht die Möglichkeit, daß die aus wässriger Lösung kristallisierenden Hydrate der Natrium-Silikate Hydroxo- oder Oxo-Hydroxo-Salze sind, d. h. daß das gesamte Natrium oder auch nur ein Teil des Natriums komplexchemisch durch Addition von NaOH gebunden ist. Am meisten Wahrscheinlichkeit hat diese Auffassung beim Tri-Natrium-Silikat; denn eine allgemeine Erfahrung sagt, daß zwar die Metaformen, z. B. $HAlO_2$ oder HBO_2 echten Säurecharakter besitzen, während die Ortho-Hydroxylverbindungen diesen nur noch in gering-

stem Maße aufweisen. Die Bildung des Tri-Natrium-Silikats auf normalem Wege setzt den Säurecharakter von $Si(OH)_4$ voraus. Viel wahrscheinlicher ist hier eine andere Auffassung, daß das Tri-Natrium-Silikat eine Additionsverbindung aus Meta-Silikat und NaOH ist. Danach käme dem Tri-Natrium-Silikat die Konstitutionsformel

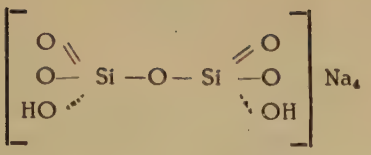


zu, wobei vorläufig noch nicht ganz sichergestellt ist, ob die Verbindung insgesamt 6 oder $5\,^1/_2$ Mol H_2O enthält. Für diese Auffassung spricht der Verlauf des im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Entwässerungsvorganges. Dabei ergibt sich nämlich, daß bei maximal 130° von den 6 Molekülen H_2O 5 Mol sehr leicht abgespalten werden; $^1/_2$ Mol Wasser geht bis 180° weg. Ob dieser Erscheinung eine besondere Bedeutung zukommt, bleibt offen. Das letzte halbe Molekül Wasser aber kann erst durch Erhitzen auf 400° entfernt werden. Die einfachste Deutung für dieses starke Festhalten des letzten halben Moleküls Wasser ist, daß dieses nicht als Wasser in der Verbindung enthalten ist, sondern daß das Tri-Natrium-Silikat 1 Molekül NaOH enthält. Erst bei hoher Temperatur reagiert dieses NaOH mit SiO_2 unter Wasserabspaltung.

Die Entwässerungsversuche mit den Hydraten des Natrium-Meta-Silikats hatten letzten Endes das Ziel festzustellen, ob auch bei Meta-Silikat ein kleinerer Teil ähnlich schwer wie beim Tri-Natrium-Silikat entfernbar ist, dann käme auch für diese Verbindung eventl. die Formulierung mit 1 Mol NaOH als Additionsverbindung in Frage. Tatsächlich gibt das Meta-Silikat praktisch das gesamte Wasser außerordentlich leicht ab. Aus der Tatsache, daß mit schwacher methylalkoholischer Natronlauge sauber und eindeutig 1 Mol NaOH abgespalten werden kann, kann man doch noch nicht die Berechtigung zu einer Formulierung als Oxo-Hydroxo-Salz ableiten, das etwa folgende Konstitution haben könnte:



oder



Immerhin ist es eigentümlich, daß man einfach in Abhängigkeit von der Laugenkonzentration dieses eine NaOH abspalten oder auch wieder an das Silikat binden kann. Zahlreiche Versuche wurden unternommen, um zu prüfen, ob man die Verbindung $NaHSiO_3$ oder auch Na_2SiO_3 statt NaOH, NaCl oder NaJ addieren kann. Alle diese Versuche führten zu einem präparativen Mißerfolg; es gelang in keinem Fall.

Abschließend muß gesagt werden: nach dem gegenwärtigen Stand der Untersuchungen erscheint es richtig, das Tri-Natrium-Silikat als Oxo-Hydroxosalz zu formulieren, das Di- und Mono-Silikat in der üblichen klassischen Weise als Na_2SiO_3 bzw. $NaHSiO_3$. Die Formulierung $NaHSiO_3$ bzw. $Na_2Si_2O_5$ wird auf alle Fälle wohl als endgültig richtig anzusehen sein. Dagegen müssen künftige Versuche darauf ausgehen, eindeutig zu entscheiden, ob dem bisher allgemein als Na_2SiO_3 formulierten Salz nicht doch die Konstitution eines Oxo-Hydroxo-Salzes im komplexchemischen Sinne zukommt. Selbstverständlich kommt die Oxo-Hydroxo-Form nur für Hydrate in Frage. Daß H_2SiO_3 und $H_2Si_2O_5$ als echte Säuren fungieren können, steht außer Zweifel, wie schon oben betont wurde.

2. TEIL.
ERDALKALI-SILIKATE

Angaben der Literatur.

Im Zusammenhang mit der Frage nach der Konstitution der Natrium-Silikat-Hydrate interessieren auch die Silikate der Erdalkalien; allerdings nur insoweit, als sie aus wässriger Lösung hergestellt sind. Über derartige Silikate finden sich nur wenige Angaben. Nach mehreren Autoren erhält man $BaSiO_3 . H_2O$ gut kristallisiert beim Stehen einer Barytlösung in Glasgefäßen an den Wänden. H. Le Chatelier (C. r. **92** (1881) 931 und 972) erhielt diese Verbindung auch durch Suspendieren von armorpher Kieselsäure mit verdünnter Barytlösung. A. Cossa und G. La Valle (Z. Kristallographie **11,** (1886) 399) stellten fest, daß von den 6 Mol Wasser nur 5 unter 120° abgegeben werden, das 6. Mol erst bei weit höherer Temperatur. P. N. Grigorjiew (Z. anorg. Chem. **165,** (1927), 137) erhielt bei Umsetzung von verdünnter Meta-Silikatlösung mit Erdalkalisalzen voluminöse Fällungen der Erdalkali-Silikate, die leicht durch Wasser, besonders in der Hitze, hydrolysiert werden. Als allgemeine Umsetzungsgleichung führt er an:

$$RCl_2 + Na_2O \; nSiO_2 = 2NaCl + R . nSiO_2.$$

Bei der Literaturübersicht über die Alkali-Silikate wurde schon eine Untersuchung von R. Schwarz und H. Richter erwähnt (S. 16). Die Fällungen von $BaSiO_3$ und $BaSi_2O_5$ (aus Lösungen $SiO_2 : Na = 1 : 1$ bzw. $1 : 15$) wurden nur auf Verhältnis $SiO_2 : Ba$ analytisch geprüft. Über den Wassergehalt und einen eventl. Gehalt an Natrium finden sich keine Angaben.

Strontium-Silikate aus wässriger Lösung scheinen bisher nicht beschrieben zu sein. Thermisch kann Sr_2SiO_4 und $SrSiO_3$ erhalten werden (Gmelin, 8. Aufl. Band Strontium, S. 210).

Die ziemlich umfangreiche Literatur über wasserhaltige Calcium-Silikate soll hier nicht referiert werden, da von mir nur wenige Versuche zur Darstellung von Calcium-Silikat durchgeführt wurden.

Der nachfolgende Abschnitt bringt meine eigenen Untersuchungen mit folgender Gliederung:

1. Darstellung wasserhaltiger Barium-Silikate aus Lösung.
2. Entwässerungsversuche.

3. Darstellung von Doppelsilikaten des Bariums, Strontiums und Calciums mit Natrium.

1. Darstellung von Barium-Silikat.

a) Hydrate von $BaSiO_3$.

Eine verdünnte Natrium-Silikatlösung mit NaOH-Überschuß wurde nach den Angaben von R. Schwarz und H. Richter (l. c.) mit Barium-Ionen gefällt. 3,3 g SiO_2 (Merck) mit 90 % SiO_2 wurden in 300 ccm Wasser und 32 g NaOH gelöst und warm mit einer Lösung von 17 g $Ba(OH)_2 . 8 H_2O$ in 400 ccm Wasser versetzt. Die voluminöse Fällung wurde mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet (Versuch B 1). Bei einer Wiederholung dieses Versuchs wurde mit halben Mengen zunächst kalt gefällt, Lösung samt Niederschlag eine Stunde unter Stickstoff am Rückflußkühler gekocht, abfiltriert und je dreimal mit Alkohol und Aether gewaschen und auf Ton getrocknet (B 2). Analysen:

	$\%SiO_2$	%BaO	$\%Na_2O$	$\%H_2O$	$\%CO_2$	Si : Ba : Na : H_2O
B 1	21,85	58,15	0,63	13,93	5,19	1 : 1,07 : 0,07 : 2,13
B 2	22,48	59,03	0,75	14,83	1,61	1 : 1,07 : 0,07 : 2,20

Danach hat das auf diesem Wege dargestellte Barium-Silikat die Formel $BaSiO_3 . 2 H_2O$. Bei der Darstellung muß darauf geachtet werden, daß CO_2 möglichst ausgeschlossen wird (vergl. B 2 gegen B 1).

Weiter wurde versucht, nach den Angaben der Literatur (s. oben) durch Einwirkung einer Barytlösung auf Glas, Barium-Silikat zu erhalten. Die Versuche wurden mit fast gesättigter Barytlösung bei Zimmertemperatur angestellt, ergaben jedoch selbst nach 5 Monaten noch keine Kristallisation. Wahrscheinlich gelingen diese Versuche nur unter Verwendung eines besonders schlechten durch OH-Ionen stark angreifbaren Glases. Es wurde daher nach dem von H. Le Chatelier angegebenen Verfahren gearbeitet. Kieselsäure Merck wurde in nahezu gesättigter Barytlösung suspendiert. Die ersten Versuche ergaben, daß man nicht ohne weiteres eine völlige Umsetzung der Kieselsäure zu Barium-Silikat erreicht. Außerdem besteht ein Unterschied hinsichtlich des Wassergehalts des ausfallenden Ba-Silikats, je nachdem, ob man in der Kälte arbeitet oder am Rückflußkühler kocht. In der nachfolgenden Tabelle sind die nach dieser Methode mit Kieselsäure Merck durchgeführten Versuche aufgenommen. Dabei wurde auch die Barytkonzentration stark variiert.

Tabelle 13.

Nr.	Ansatz	%SiO_2	%BaO	%H_2O	%CO_2	Si : Ba : H_2O
B 3	6,7 g SiO_2 + 50 g Baryt + 250 ccm H_2O 2 Tage am Rückflußkühler	27,16	64,14		8,7	1 : 0,93 : 1,07
B 4	2 g SiO_2 + 30 g Baryt + 250 ccm H_2O (12 Std. kochend) (heiß mit H_2O, 2 × mit Alkohol u. Aether gewaschen)	25,60	66,02	8,72	0,36	1 : 1,01 : 1,14
B 5	4 g SiO_2 + 165 g Baryt + 250 ccm Wasser (heiß mit H_2O gewaschen)	24,61	65,52	9,87	—	1 : 1,04 : 1,34
B 6	Mutterlauge von B 5 erneut mit 3 g SiO_2 gekocht, mit H_2O gewaschen	24,85	65,55	10,36	0,04	1 : 1,03 : 1,39
B 7	B 6 über P_2O_5 getrocknet	25,38	65,40	8,97	0,30	1 : 1,01 : 1,18
B 8	SiO_2 in fast gesättigter Barytlösung, 1 Monat, gewöhnliche Temp.	21,13	48,01	29,25	1,09	1 : 0,89 : 4,61
B 9	Wiederholung von B 8, gewaschen, abgepreßt	22,07	47,47	—	—	1 : 0,84
B 10	3 g SiO_2 50 g Baryt, 1000 ccm H_2O, 2 Tage kalt geschüttelt, gewaschen	23,80	47,91	27,67	0,24	1 : 0,79 : 7,74
B 11	Niederschlag B 10 gepulvert, erneut 18 Stunden geschüttelt mit derselben Barytlösung	21,15	49,46	—	—	1 : 0,92 : 4,6
B 12	B 11 erneut mit 500 ccm H_2O + 25 g Baryt, 4 Tage stehen gelassen	20,38	50,08	—	—	1 : 0,96
B 13	B 12 mit 250 ccm Barytlösung (250 g H_2O, 15 g Baryt, 16 Std. geschüttelt, gewaschen, abgepreßt)	20,39	50,18	28,96	0,26	1 : 0,96 : 4,73

Beim Kochen von Barytlösung verschiedener Konzentration mit Kieselsäure am Rückflußkühler erhält man ein Kristallpulver, jedoch ohne deutliche und klare Kristallformen. Aus B 3 bis B 7 geht hervor, daß dabei das Mono-Hydrat des Barium-Meta-Silikats erhalten wird: $BaSiO_3 . H_2O$. Die Umsetzung geht in der Kälte, auch

wenn man schüttelt und nahezu kalt gesättigte Barytlösung verwendet, verhältnismäßig langsam und, wie die Versuche B 8 bis B 13 zeigen, nur sehr schwer vollständig. So wurde bei einem Versuch der Bodenkörper nach verschiedenen Schüttelzeiten (SiO_2 Merck in fast gesättigter Barytlösung, Zimmertemperatur) immer wieder analysiert. Nach 2, 3, 6, 14 Tagen wurde gefunden:

$$SiO_2 : BaO = 1 : 0{,}45;\ 0{,}675;\ 0{,}77;\ 0{,}82.$$

Offenbar wird auch bei der Bildung des Barium-Silikats in der Kälte sehr viel leichter etwas nicht umgesetzte Kieselsäure eingeschlossen. Man erhält in der Kälte ein $4^1/_2$-Hydrat der Verbindung $BaSiO_3$ mit deutlichen, zum Teil ziemlich groben Kristallen (längliche sechsseitige Platten). Bemerkenswert ist, daß ein Versuch, bei dem frisch aus Natrium-Silikat mit starker Salzsäure gefällte Kieselsäure verwendet wurde, die Umsetzung sehr unvollständig blieb. Sicher ist jedenfalls, daß die Art und Darstellung der verwendeten Kieselsäure für den Reaktionsverlauf wesentlich sind. Nach Auffindung dieses höheren Hydrats von $BaSiO_3$ wurde erneut $BaSiO_3 . 1H_2O$ am Rückflußkühler hergestellt und dann zwei Tage mit kalter fast gesättigter Barytlösung geschüttelt. Ich wollte auf diese Weise das höhere Hydrat mit einer möglichst guten Barytzahl bekommen; denn bei den Kochversuchen kommt man, wie die Tabelle zeigt, sehr leicht auf das Verhältnis 1 Ba auf 1 Si. Es war zu erwarten, daß dieses Mono-Hydrat dann bei gewöhnlicher Temperatur in das $4^1/_2$- eventl. 5-Hydrat übergeht. Tatsächlich blieb das kochend hergestellte Mono-Hydrat jedoch erhalten (gefunden: 25,47 % SiO_2, 65,81 % BaO, 8,7 % H_2O, Si : Ba : H_2O = 1 : 1,01 : 1,13). Andererseits wird ein in der Kälte durch Schütteln von Kieselsäure mit Barytlösung hergestelltes $BaSiO_3 . 4{,}5\ H_2O$ schon durch Waschen mit warmem Wasser teilweise enthydratisiert; bei mehrfachem Waschen mit sehr heißem Wasser geht es vollständig in das Mono-Hydrat über. Für ein solches mit heißem Wasser mehrfach gewaschenes, in der Kälte dargestelltes Präparat wurde nachher gefunden:

24,64 % SiO_2 64,23 % BaO
Si : Ba : H_2O = 1 : 1,02 : 1,5.

Das Präparat ist deshalb noch bemerkenswert, als hier durch 14-tägiges Schütteln auch in der Kälte das Verhältnis Si : Ba = 1 : 1 erreicht worden war.

Man kann also je nach den Versuchsbedingungen von der Verbindung $BaSiO_3$ ein 1-Hydrat, 2-Hydrat oder $4^1/_2$-Hydrat (eventl. 5-Hydrat?) darstellen. Das in der Literatur beschriebene 6-Hydrat dagegen habe ich nie beobachtet.

b) Mono-Hydrat von $BaSi_2O_5$.

Nach den Angaben von R. Schwarz und H. Richter wurde aus einer Natrium-Silikatlösung von der Zusammensetzung $NaHSiO_3$ mit Bariumchlorid bei Zimmertemperatur ein sehr feinfleckiges, voluminöses Barium-Silikat ausgefällt (angewendet 4 g NaOH, 6 g Kieselsäure Merck in 700 ccm Wasser, dazu 27 g $BaCl_2$ in 1400 ccm Wasser). Der Niederschlag wurde ausgewaschen und auf Ton im leeren Exsikkator getrocknet. Dabei wurde beobachtet, daß die Wände des leeren Exsikkators feucht wurden. Ein anderer Teil wurde dreimal mit Alkohol und Aether gewaschen (B 14).

Gefunden: 36,56 % SiO_2 47,84 % BaO 14,98 % H_2O 2,13 % CO_2.
Si : Ba : H_2O = 1 : 0,51 : 1,36.

Die Wiederholung des Versuchs mit ,insgesamt 500 ccm weniger Wasser als vorher ergab:

35,20 % SiO_2 48,22 % BaO 14,77 % H_2O
Si : Ba : H_2O = 1 : 0,537 : 1,40 (B 15).

Der Niederschlag wurde mit heißem Wasser gründlich gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum kurz getrocknet.

Beim dritten Versuch wurde der Niederschlag bei 100° im Trockenschrank vor der Analyse getrocknet. Er ergab:

38,80 % SiO_2 53,34 % BaO 7,43 % H_2O 1,29 % CO_2
Si : Ba : H_2O = 1 : 0,53 : 0,64.

Man kann also das Barium-Di-Silikat-Mono-Hydrat nicht bei 100° trocknen, ohne daß es Wasser verliert. Aus der Literatur stehen hierfür keine Vergleichsdaten zur Verfügung, da ein Barium-Di-Silikat-Hydrat bisher nicht analytisch festgelegt wurde.

c) Einwirkung von Wasser auf $BaSi_2O_5$ bzw. $BaSiO_3$.

Beim Auswaschen der Präparate unter a) und b) hatte sich gezeigt, daß die Barium-Silikate in Wasser durchaus nicht unlöslich sind. Es wurden Lösungsversuche in der Weise durchgeführt, daß kleinere Mengen der Salze mit 500 ccm Wasser verschiedene Zeit und bei verschiedener Temperatur gerührt wurden und dann im Filtrat das Verhältnis von SiO_2 : BaO bestimmt wurde. Für $BaSi_2O_5$ ergibt sich aus der folgenden Tabelle 14, daß die Verbindung bei kurzer Einwirkung des Wassers bei verschiedener Temperatur stöchiometrisch in Lösung geht, jedenfalls mit größter Annäherung an das Verhältnis SiO_2 : Ba = 1 : 0,5. Immerhin beobachtet man auch hier schon, daß meist etwas mehr als 0,5 BaO auf 1 SiO_2

gelöst werden. Bei längerer Einwirkung wird diese Erscheinung bei 0° sehr deutlich, bei höherer Temperatur wurden keine länger dauernden Versuche durchgeführt. Das bedeutet, daß eine gewisse Anreicherung der Kieselsäure im Bodenkörper eintritt; auf 1 BaO gehen weniger als 2 SiO_2 in Lösung. Man könnte auch sagen, daß neben $BaSi_2O_5$ gleichzeitig $BaSiO_3$ in die Lösung übertritt.

Die umgekehrte Erscheinung beobachtete ich bei einigen Versuchen mit $BaSiO_3$. Auf 1 SiO_2 gehen stets weniger als 1 BaO in Lösung, oder vielleicht richtiger: Auf jedes Molekül $Ba(OH)_2$ wird mehr als 1 SiO_2 gelöst, wenn $BaSiO_3$ als Bodenkörper vorliegt (Versuch Nr. 7—9).

Schließlich wurde auch ein Gemisch von $BaSiO_3$ mit $BaSi_2O_5$ aus einer Lösung von Na_2SiO_3 mit $BaCl_2$ nach den Angaben von R. Schwarz und H. Richter (l. c.) gefällt. Das Mischpräparat hatte das Verhältnis SiO_2 : BaO = 1 : 0,71 und ging bei sämtlichen untersuchten Temperaturen ungefähr mit diesem Verhältnis in Lösung. Wenn auch die wenigen Versuche noch keinen sicheren Schluß gestatten, so scheint doch in einer Lösung, die als Bodenkörper Barium-Silikat irgend einer Zusammensetzung enthält, ein Gleichgewicht sich einzustellen, unabhängig davon, ob man von $BaSiO_3$ oder $BaSi_2O_5$ ausgeht.

Tabelle 14.

Nr.	Bodenkörper	g	Zeit Min.	Temp.	Verhältnis in Lösung SiO_2 : BaO	mg SiO_2 in 500 ccm Lösung
1	$BaSi_2O_5$ 1 : 0,537 : 1,4		5	80°	1 : 0,495	317,6
2			5	100°	1 : 0,55	246,4
3	$BaSi_2O_5$ 1 : 0,55; 14,12 % H_2O	1	45	0°	1 : 0,66	83,8
4		1	90	0°	1 : 0,64	64,8
5		1,5	5	50°	1 : 0,51	62,2
6		1,5	5	100°	1 : 0,56	84,4
7	$BaSiO_3$ 1 : 1,02 : 1,5		5	80°	1 : 0,81	140,0
8	$BaSiO_3$ 1 : 1,01 : 1,14 (B 4)	1	45	0°	1 : 0,65	60,2
9		1	90	0°	1 : 0,87	57,6
10		1	10	100°	1 : 0,85	72,2
11	Mischpräparat 1 : 0,71		10	20°	1 : 0,76	69,6
12			10	50°	1 : 0,68	142,8
13			10	75°	1 : 0,70	111,4
14			10	100°	1 : 0,75	138,2

Von dem Präparat $BaSi_2O_5$ (1 : 0,555) wurde 1 g mit 2 Ltr. Wasser geschüttelt, dann wurde das Filtrat unter Stickstoff bei 100° eingeengt. Die Kristallabscheidung ergab:

38,38 % SiO_2 48,65 % BaO.
SiO_2 : BaO : H_2 BaO : H_2O (aus Differenz) = 1 : 0,497 : 1,15.

Man kann also $BaSi_2O_5$ aus Wasser umkristallisieren.

2. Entwässerungsversuche.

Zum Zwecke der Konstitutionsermittelung wurde die Wasserabgabe der hydratisierten Barium-Silikate im strömenden CO_2-freien Luftstrom bei erhöhter Temperatur untersucht. Die Versuche sind in Tabellenform wiedergegeben.

1. $BaSiO_3$. $4{,}5H_2O$ (SiO_2 : Ba : H_2O = 1 : 0 89 : 4,61).
Einwage: 0,2640 g = 0,772 g H_2O.

Temp.	Zeit (Stunden)	Abgegebene Menge H_2O mg	Mol	Mol H_2O im Salz
105°	1	58,8		
	2	1,0	3,60	1,01
	3	1,0		
325°	½	17,0	1,01	0,0

2. $BaSiO_3$. $4{,}5H_2O$ (SiO_2 : Ba : H_2O = 1 : 0,963 : 4,73, Präparat B 13).
Einwage: 0,4532 g = 0,1312 g H_2O.

Temp.	Zeit (Stunden)	Abgegebene Menge H_2O mg	Mol	Mol H_2O im Salz
110°	1	100,8	3,63	1,10
	1	1,6	0,06	1,04
	1	0,0	0,0	1,04
160°	1	2,0	0,07	0,97
	1	0,0	0,0	0,97
200°	1	2,4	0,09	0,88
	1	0,6	0,02	0,86
250°	1	9,4	0,34	0,52
	1	3,2	0,115	0,40

3. $BaSiO_3$. $1H_2O$ (SiO_2 : Ba : H_2O = 1 : 1,04 : 1,34, Präparat B 5).
Einwage: 1,0020 g = 0,0989 g H_2O (das Salz ist über Schwefelsäure gewichtskonstant).

Temp.	Zeit (Stunden)	Abgegebene Menge H_2O mg	Mol	Mol H_2O im Salz
80°	5	2,4		
100°	2	0,2		
150°	2	2,0	0,18	1,16
230—250°	2	8,4		
325°	2	71,4	0,97	0,19

4. $BaSiO_3 \cdot 1H_2O$ (SiO_2 : Ba : H_2O = 1 : 1,03 : 1,39, Präparat B 6). Einwage: 0,5110 g = 0,0529 g H_2O.

Temp.	Zeit (Stunden)	Abgegebene Menge H_2O mg	Mol	Mol H_2O im Salz
250°	2	9,0	0,24	1,15
	2	3,0	0,08	1,07
	2 1/2	7,6	0,20	0,87
	2	5,6	0,16	0,71
	2	11,0	0,29	0,42
	2	4,4	0,12	0,30
	2 1/2	0,0	0,0	0,80

5. $BaSiO_3 \cdot 1H_2O$ (SiO_2 : Ba : H_2O = 1 : 1,01 : 1,18, Präparat B 7). Einwage: 0,7100 g = 0,0637 g H_2O.

Temp.	Zeit (Stunden)	Abgegebene Menge H_2O mg	Mol	Mol H_2O im Salz
110°	1	1,4	0,026	1,154
	1	0,2	0,004	1,150
130°	1	1,0	0,019	1,131
	2 1/2	1,4	0,026	1,105
	1	0,0	0,0	1,105
160°	1	0,0	0,0	1,105
200°	1	2,8	0,052	0,993
	1	0,2	0,004	0,989
230°	1	1,0	0,019	0,970
	1	0,8	0,015	0,955
	1	0,4	0,007	0,948
250°	1	2,6	0,048	0,900
	1	0,4	0,007	0,893
275°	1	31,6	0,585	0,308
	1	9,2	0,170	0,138
	1	1,8	0,033	0,105
	1	2,2	0,041	0,064
	1	1,0	0,019	0,045
	1	0,4	0,007	0,038

Die Entwässerungsversuche 1—5 stimmen ganz grundsätzlich darin überein, daß 1 Mol H_2O schwer entfernbar ist, nämlich erst bei einer Temperatur von 250°. Im einzelnen wurde bei Versuch 1 beobachtet, daß bei etwa 250° die Wasserabgabe einsetzte. Um das Wasser möglichst rasch zu entfernen, wurde eine Temperatur von 325° gehalten. Schärfer abgesetzt ist das letzte Mol H_2O bei Versuch 2. Bei 200° sind statt ein Mol noch 0,92 im Salz verblieben. Im übrigen ist es überhaupt nicht günstig, für solche Entwässerungsversuche ein hohes Hydrat zu nehmen, bei dem die große Menge des anfänglich abgegebenen Wassers (bei 110° 3,6 Mol) hydrolytisch wirken kann. Wesentlich schärfer verläuft daher die Entwässerung des Barium-Silikat-Mono-Hydrats. Bis 230° wird in Versuch 3 nur anhaftendes Wasser abgegeben; dann beginnt bei 230 bis 250° stärkere Abgabe von Wasser. Bei 325° kann man in 2 Stunden rund 1 Mol H_2O entfernen. Der Versuch 4 zeigt, daß

man bei 250° praktisch vollständig entwässern kann. Die Entwässerung erfordert jedoch abnorm viel Zeit; sie verläuft dabei ausgesprochen stetig. Der Verlauf entspricht viel weniger einer Entwässerung, als einer allmählich verlaufenden thermischen Reaktion.

Versuch 5 bringt eine vollständige Klärung auch insofern, als er an einem ausgezeichneten Präparat durchgeführt wurde. Bei gleicher Zeit (je 1 Stunde) geht der Wassergehalt von 1,18 auf 0,99 Mol bei 200° zurück. Bei 230° wird noch sehr wenig Wasser abgegeben, in 3 Stunden nur 0,04 Mol. Auch bei 250° wird in 2 Stunden nur 0,06 Mol Wasser entfernt, während dann plötzlich bei 275° innerhalb von 2 Stunden 0,76 Mol H_2O weggehen. Die Entwässerung wird dann im Verlauf von weiteren 4 Stunden langsam abklingend bei dieser Temperatur vollständig.

Die Konstitutionsformel hat die durch die Entwässerungsversuche nachggewiesene Sonderstellung von 1 Mol H_2O zu berücksichtigen.

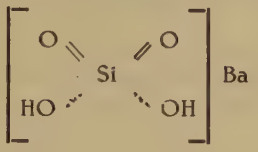
In einem letzten Entwässerungsversuch wurde auch das Verhalten des Di-Silikats $BaSi_2O_5$. 1 H_2O (SiO_2 : BaO : H_2O = 2 : 1,07 : 1,280, Präparat B 16) geprüft. Einwage: 0,7182 g = 0,0534 g H_2O.

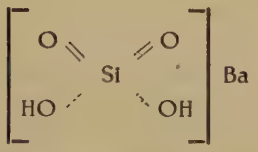
Temp.	Zeit (Stunden)	Abgegebene Menge H_2O mg	Mol	Mol H_2O im Salz
100°	1	17,2	0,412	0,868
	2	1,0	0,024	0,844
150°	1	11,2	0,269	0,575
	1	6,8	0,164	0,411
160°	1	0,0	0,0	0,411
	2 1/2	0,2	0,005	0,406
200°	1	7,8	0,187	0,219
210°	1	0,4	0,009	0,210
250°	1	2,0	0,048	0,162
	3	2,0	0,048	0,114
350°	3	3,8	0,091	0,025

Die Abgabe der 1,28 Mol H_2O beginnt schon bei ziemlich tiefer Temperatur. Jede Temperatursteigerung bedingt erneute Wasserabgabe, so daß bei 200° schon 1,06 Mol Wasser entfernt sind. Zur Entfernung der letzten Reste muß die Temperatur, um dies in kurzer Zeit zu erreichen, ständig noch weiter bis 350° gesteigert werden. Die Wasserabgabe verläuft ausgesprochen stetig ohne charakteristische Haltepunkte.

Die Wasserabgabe der beiden Mono-Hydrate von $BaSiO_3$ und $BaSi_2O_5$ verläuft recht verschieden. Diesem Verhalten kann durch die nachfolgende Formulierung Rechnung getragen werden. $BaSi_2O_5 \cdot 1\ H_2O$ ist tatsächlich das Mono-Hydrat von $BaSi_2O_5$ und damit ein normales wasserhaltiges Bariumsalz der Di-Kieselsäure. $BaSiO_3 \cdot 1\ H_2O$ dagegen und ebenso das 4,5-Hydrat geben 1 Mol H_2O erst um 250° ab und zwar offenbar auf Grund einer chemischen Reaktion.

Die beste Erklärung für dieses Verhalten scheint mir die Auffassung dieser Hydrate von $BaSiO_3$ als Oxo-Hydroxosalze mit folgender Konstitutionsformel:

I. 

II. 

Die zwischen 250 und 300° sich vollziehende Reaktion wäre dann

$$SiO_2 + Ba(OH)_2 = BaSiO_3 + H_2O$$

In den gewählten Konstitutionsformeln ist das neutrale Si-Atom in vierwertiger Koordination mit Sauerstoff und entspricht damit dem röntgenographischen Befund an sehr zahlreichen Silikaten, in denen der SiO_4-Tetraeder nachgewiesen werden konnte.

3. Darstellugn von Doppelsilikaten des Bariums, Strontiums und Calciums mit Natrium.

a) Barium-Natrium-Silikate.

Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Barium-Silikate wurden durch Umsetzung von verdünnter Natrium-Silikatlösung mit Bariumhydroxyd oder Bariumchlorid dargestellt, meist mit Überschuß an NaOH oder auch durch unmittelbare Einwirkung von Baryt auf Kieselsäure Merck. Nachfolgend werden Versuche beschrieben, bei denen Natrium-Silikat in ziemlich starker Natronlauge gelöst und dann durch Zugabe von Baryt gefällt wurde. Dabei ergab sich, daß diese Fällungen stets nicht unbeträchtliche Mengen Natrium enthielten. Man bekommt also

auf diese Weise Natrium-Barium-Silikate. Die sehr zahlreichen Versuche müssen nach ihrer Durchführung und nach der Zusammensetzung der Fällung unterteilt werden. Zunächst beschreibe ich Versuche, bei denen stets in folgender Weise verfahren wurde: 40 g NaOH und 11 g Natrium-Silikat Merck wurden heiß in 100 ccm Wasser gelöst. Die filtrierte Lösung wurde mit einer heißen Lösung von 16 g Barium-Hydroxyd-8-Hydrat in 50 ccm Wasser versetzt. Es entstand sofort eine mikro-kristalline Fällung ohne erkennbare Kristallformen. Niederschlag samt Lösung wurden dann am Rückflußkühler unter Ausschluß von CO_2 etwa 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Dadurch erreicht man, daß die zu Anfang voluminöse Fällung sandig kristallin wird. Der abgesaugte Niederschlag wurde in verschiedener Weise weiter behandelt. Es ergab sich nämlich, daß das Analysenergebnis der trockenen Substanz hinsichtlich des Gehalts an Natrium und an Wasser sehr davon abhängig war, ob das Salz mit Wasser gewaschen wurde und unter welchen Bedingungen die Trocknung erfolgte (entweder auf Ton im leeren Exsikkator oder auf Ton im Exsikkator über Wasser, also in mit Wasserdampf gesättigter Luft.). Beim Ansatz wurde häufig auch ein Vielfaches der oben angewendeten Mengen verwendet. Ebenso wurde bei einzelnen Versuchen die NaOH-Konzentration geändert; statt 40 g NaOH auf 100 ccm H_2O wurden nur 20 g verwendet. In der folgenden Tabelle Nr. 15 sind die Analysenergebnisse aus den verschiedenen Darstellungen zusammengestellt. Im einzelnen Fall ist die Behandlung des Niederschlags angegeben.

Wenn man die nicht gewaschenen Präparate auf Ton im leeren Exsikkator trocknet, beobachtet man daß dessen, Wände nach einiger Zeit stark mit Wasser beschlagen sind, offensichtlich infolge Abgabe von Wasser durch ein höheres Hydrat. Die Präparate H 1 bis H 3 (auch a) wurden im leeren Exsikkator getrocknet, dagegen die Präparate H 4 bis H 5 a in einem Exsikkator, der an Stelle von Schwefelsäure Wasser enthielt. Schließlich wurde Präparat H 6 bei 0^0, dasselbe Präpraat unter H 7 bei Zimmertemparatur im leeren Exsikkator getrocknet. ebenso H 4 b und c. Das Waschen der Präparate wirkt sich vor allem bezüglich des Natriumgehalts aus. Die Natriumzahl wird so klein, daß nur noch von einer unwesentlichen Verunreinigung durch Na die Rede sein kann. Man erhält also auf dem angegebenen Wege, wenn man die Fällungen mit kaltem Wasser ausreichend wäscht, ein Barium-Silikat ($BaSiO_3$) und zwar je nach der Trocknung entweder mit 1,5 Mol H_2O (H 2 a, H 4 b, H 4 c) oder mit maximal 6 H_2O (H 4 a, H 5 a). Damit wäre gleichzeitig das in der Literatur schon beschriebene Hydrat des Barium-Silikats mit 6 Mol H_2O bestätigt. Dieses

Tabelle 15

Nr.	g NaOH/100 ccm	%SiO_2	%BaO	%Na_2O	%H_2O [1])	SiO_2 : Ba : Na : H_2O	Bemerkungen
H 1	40	17,59	44,70	4,80	32,91	1 : 0,995 : 0,53 : 6,24	nicht gewaschen
H 1a		23,25	61,07	0,83	15,08	1 : 1,03 : 0,04 : 2,16	5 mal mit kaltem H_2O gewaschen
H 2a	40	24,16	62,58	0,51	12,75	1 : 1,01 : 0,03 : 1,76	gewaschen
H 3	20	17,97	43,61	8,01	30,41	1 : 0,95 : 0,87 : 5,64	nicht gewaschen
H 3a		19,48	50,84	1,30	28,38	1 : 1,02 : 0,13 : 4,75	gewaschen
H 4	40	16,14	40,02	6,16	37,68	1 : 0,97 : 0,74 : 7,78	nicht gewaschen
H 4a		18,12	46,46	1,17	34,25	1 : 1,00 : 0,13 : 6,30	5 mal gewaschen mit H_2O O^0
H 5	20	18,57	44,73	5,51	31,19	1 : 0,94 : 0,58 : 5,60	nicht gewaschen
H 5a		18,57	47,42	1,27	32,74	1 : 1,00 : 0,13 : 5,88	gewaschen
H 4b		24,33	62,80	0,53	12,34	1 : 1,01 : 0,04 : 1,69	blieb mit 100 ccm H_2O stehen, dann gewaschen
H 4c		24,15	62,66	0,43	12,76	1 : 1,02 : 0,04 : 1,76	Wiederholung H 4b
H 6	40	17,48	44,33	5,58	32,61	1 : 0,99 : 0,62 : 6,21	nicht gewaschen bei O^0, leerer Exsikkator
H 7	40	17,51	43,57	6,69	32,23	1 : 0,98 : 0,74 : 6,14	Teil von H 6 nicht gewaschen, Zimmertemperatur-Exsikkator

[1]) Der Wassergehalt ist als Differenz der Oxydprozente zu 100 berechnet.

Hydrat ist im übrigen sehr wenig beständig. Ob das 1,5-Hydrat nicht das im vorhergehenden Abschnitt beschriebene 1-Hydrat mit etwas zu viel Wasser ist, bleibt offen. Die ursprüngliche Fällung enthält erhebliche Mengen Natrium; man könnte zunächst annehmen als Verunreinigung. Dazu sind jedoch die Na-Zahlen zu hoch. Außerdem bedingt die Entfernung des Natriums durch Waschen vielfach gleichzeitig eine Änderung des Wassergehalts. Auf Grund der Analysenzahlen möchte ich daher sagen, daß auf 1 SiO_2 0,5 Na tatsächlich gebunden sind. Dieses Natrium-Barium-Silikat, das gegen Wasser unbeständig ist und daher beim Waschen zum Barium-Silikat abgebaut wird, enthält offenbar 5,5 bis 6 Mol H_2O (H 1, H 3 H 5, H 6, N 7). Daß das Natrium durch Wasser so leicht entfernbar ist, spricht für dessen koordinative Bindung. Die Zusammensetzung des neuen Salzes wäre also $BaSiO_3$. 0,5 NaOH . 5 bis 5,5 H_2O. Bei den bisherigen Versuchen sind die Mengenverhältnisse so gewählt, daß auf 1 SiO_2 0,5 BaO verwendet wurden. Das als Differenz berechnete H_2O ist etwas zu hoch, da die meisten Fällungen auch etwas Kohlensäure enthalten. Bei einem weiteren Versuch (H 8) wurde daher eine Wasserbestimmung des gewaschenen Präparats durchgeführt; bei der Darstellung wurde auf 1 SiO_2 nicht wie bisher 0,5, sondern 0,9 Mol BaO verwendet. Die Analyse ergab.

23,31 % SiO_2 65,37 % BaO 0,90 % Na_2O 9,07 %
(zusammen: 98,65, Rest CO_2).
Verhältnis: 1 : 1,10 : 0,04 : 1,30.

Danach liegt in den gewaschenen Präparaten das Mono-Hydrat von $BaSiO_3$ als Zersetzungsprodukt der primären Fällung vor.

Weitere Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß die heiß hergestellte Silikatlösung abgekühlt und erst dann mit einer kalten Barytlösung versetzt wurde. Wenn dabei aus dieser schon $Ba(OH)_2$. 8 H_2O auskristallisiert war, so wurde die Lösung samt Kristallen zugegeben. Beim Zusammengeben der kalten Lösungen entstand fast stets zunächst eine voluminöse Fällung. Lösung samt Niederschlag wurden über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt; dabei wandelte sich dieser in sehr schöne Kristalle um, die unter dem Mikroskop charakteristische Formen zeigten. Bei den Versuchen wurde auch das Verhältnis SiO_2 : BaO im Ansatz geändert. In der nachfolgenden Tabelle Nr. 16 ist die Anordnung so, daß mit steigender Nummer die Menge BaO auf 1 SiO_2 fällt. Gleichzeitig wurde auch der NaOH-Gehalt der Lösung geändert und zwar soweit, bis schließlich bei Versuch Nr. K 11 nur noch Merckssches Natrium-Silikat mit Baryt ohne Zusatz von NaOH umgesetzt wurde. Es sei hier noch vermerkt,

Tabelle 16

Nr.	Ansatz		Analyse der Kristallisation					Bemerkungen
	g NaOH/100 ccm	SiO_2 : BaO	%SiO_2	%BaO	%Na_2O	%H_2O	SiO_2 : Ba : Na : H_2O	
K 1	20	1 : 1,25	16,25	48,20	4,31	30,81	1 : 1,16 : 0,51 : 6,32	würflige Kristalle
K 2	10	1 : 0,9	15,50	36,80	7,04	39,66	1 : 0,93 : 0,88 : 8,53	Würfel
K 3	20	1 : 0,8	14,59	36,19	7,63	40,71	1 : 0,97 : 1,01 : 9,28	Tetraedrische Kristallisation
K 4	11	1 : 0,5	15,95	36,60	6,87	40,57	1 : 0,90 : 0,84 : 8,48	reine Würfel
K 5	20	1 : 0,25	15,80	36,54	7,48	40,09	1 : 0,91 : 0,92 : 8,46	
K 6	8	1 : 0,5	15,48	36,60	7,01	40,76	1 : 0,93 : 0,88 : 8,78	würflig kristallin, abgepreßt
K 6a			15,95	36,43	6,96	40,75	1 : 0,90 : 0,85 : 8,52	3 mal mit je 150 ccm H_2O, dann Alkohol und Äther (O^0) gewaschen
K 7	6	1 : 0,5	17,92	42,21	2,92	34,90	1 : 0,92 : 0,32 : 6,48	abgepreßt
K 7a			22,13	53,11	1,50	24,42	1 : 0,94 : 0,13 : 3,68	gewaschen wie K 6a
K 8a	7	1 : 0,5	16,20	37,09	6,63	40,16	1 : 0,90 : 0,79 : 8,27	gewaschen wie K 6a
K 9	3	1 : 0,9	21,09	53,42	0,67	22,25	1 : 0,99 : 0,04 : 3,52	voluminöser Niederschlag, Presse
K 10	3	1 : 0,9	22,10	54,95	0,57	20,48	1 : 0,97 : 0,05 : 3,09	wie K 9
K 11	0	1 : 0,9	21,96	40,83	—	31,68	1 : 0,73 : : 4,81	abgepreßt

daß die gesamten Versuche mit Merckschem Silikat durchgeführt wurden, dessen Analyse auf S. 18 angegeben ist.

Bei diesen Versuchen wurde der Wassergehalt stets analytisch bestimmt, gelegentlich auch der Gehalt an CO_2. So wurde für CO_2 gefunden bei K 2, K 3, K 5, K 7, K 10 K 11: 0,33; 0,41; 0,27; 1,20; 1,26; 0,50 %.

Zum Verständnis der Tabelle sei die Durchführung eines Versuches mitgeteilt. Bei K 5 wurden z. B. 50 ccm Wasser, 20 g NaOH und 5,5 g Natrium-Silikat Merck heiß gelöst. Die Lösung wurde filtriert, auf Zimmertemperatur gekühlt und mit einer filtrierten Lösung von 4 g BaOH . 8 H_2O in 50 ccm Wasser versetzt. Der anfänglich voluminöse Niederschlag wurde über Nacht geschüttelt und dabei sehr schön kristallin. Sofern nichts besonderes angegeben ist, wurde nicht gewaschen, sondern zwischen gehärteten Filtern mehrmals abgepreßt.

Obwohl bei vielen Versuchen dieser Reihe ganz außerordentlich schöne und einheitliche Kristallisationen erzielt wurden, sind die Verhältniszahlen dieser Kristallisationen nicht ganzzahlig. Zunächst fällt auf, daß unabhängig von dem Ba-Verhältnis des Ansatzes auf 1 SiO_2 nicht 1 BaO gebunden wird, sondern etwas weniger, nämlich 0,90 bis 0,95. Diese Zahl kann keinesfalls zufällig sein und ist auch nicht durch mangelnde Reinheit der Kristallisation zu erklären. Außerdem enthalten nahezu alle Kristallisationen soviel Natrium, daß es nicht mehr anhaftend sein kann, zumal teilweise mit sehr verdünnten Laugen gearbeitet wurde, sondern es kommt auf 1 SiO_2 in dieserr Verbindung meist 0,8 bis 0,9 Natrium. Geht man mit der NaOH-Konzentration sehr weit herunter, nämlich auf 3 g NaOH auf 100 ccm (K 9), so ändert sich der Niederschlag in jeder Weise sprunghaft. Er ist voluminös, natriumfrei und die Ba-Verhältniszahl steigt auf 1, d. h. man bekommt auf diese Weise das Tri-Hydrat von $BaSiO_3$. Dieses Präparat K 9 verlor übrigens über P_2O_5 sein Kristallwasser bis zum Verhältnis $SiO_2 : H_2O = 1 : 1{,}41$. Der Übergang zum reinen Barium-Silikat erfolgt sehr scharf, denn in Versuch K 8 a wurde mit einem Zusatz von 6 g NaOH auf 100 ccm Lösung das Verhältnis $SiO_2 : Ba : Na$ in Übereinstimmung mit dem vorhergehenden Versuch wie 1 : 0,90 : 0,79 gefunden. Diese eigentümlich zusammengesetzte, schöne kristallisierte Verbindung kann nicht durch eine einfache Konstitutionsformel wiedergegeben werden. Die Abhängigkeit des Bodenkörpers von der zugesetzten BaO-Menge ergibt zwischen $SiO_2 : BaO = 1 : 0{,}25$ (im Ansatz) und 1 : 0,9 keine Änderung. Immer erhält man eine einheitliche Kristallisation mit $SiO_2 : BaO : Na : H_2O = 1 : 0{,}90 : 0{,}85$ bis 0,90 : 8,30 bis 8,80. Dagegen wurde bei Versuch K 1 ($SiO_2 : BaO = 1 : 1{,}25$ im Ansatz) eine Kristallisation er-

halten, die zwar im Aussehen sich von den übrigen nicht unterschied, aber wesentlich mehr BaO (1,16 auf 1 SiO_2) enthielt und dafür weniger Na_2O (0,51 Na). Gleichzeitig ging auch der Wassergehalt zurück. Es besteht die Möglichkeit, daß bei dieser K-Reihe isomorphe Gemische zweier Komponenten vorliegen, deren Zusammensetzung sich aus unseren Versuchen nicht ergibt. Man kann auch daran denken, daß $Ba(OH)_2$ teilweise durch NaOH ersetzt werden kann, so daß letzten Endes in diesen Kristallisationen auf 1 SiO_2 stets 2,5 Aequivalent Base kommen würde.

Bei K 11 endlich (ohne NaOH-Zusatz) wurde offensichtlich nur eine unvollständige Umsetzung mit Baryt erzielt. Es waren auf 6 g Merck-Silikat 15 g Baryt und 500 ccm Wasser in Anwendung gekommen.

Schließlich berichte ich hier über eine weitere Versuchsreihe mit Baryt, bei der in sehr konzentrierter Lauge und in der Hitze durch Zugabe von Baryt kristalline Fällungen hergestellt wurden. So wurde beispielsweise bei Versuch L 1 in 400 ccm Wasser 400 g NaOH und 5,5 g Silikat Merck gelöst. Die zunächst abgekühlte Lösung wurde von ausgeschiedenem Natrium-Carbonat abfiltriert, erneut zum Sieden erhitzt und mit einer heißen Lösung von 4 g Baryt in 10 ccm Wasser versetzt. Es wurde eine halbe Stunde unter Stickstoff gekocht und dann filtriert. Sämtliche Kristallisationen der L-Reihe waren sehr einheitlich (kleine polyedrisch-würflige Kristalle). Sie wurden erst auf Ton von der Mutterlauge befreit, dann zweimal abgepreßt. Die nachfolgende Versuchsreihe ist nach steigendem Barytzusatz angeordnet. Die NaOH-Konzentration ändert sich nur sehr wenig, es wurde stets eine 45 bis 50 %ige Lauge verwendet (etwa 400 ccm H_2O + 400 g NaOH + 5,5 g Merck-Silikat).

Beim Versuch L 7a wurde L 7 dreimal mit Alkohol gewaschen. Wesentlich ist, daß dabei die Na-Zahl nicht unter 0,5 sank. Ebenso wurde bei L 9a das Präparat L 9 mit 300 ccm Alkohol zwei Stunden geschüttelt, dann weitere zwei Tage mit 300 ccm Alkohol. Auch hier ging die Na-Zahl nicht unter 0,5. Bei Versuch L 9b blieb ein Teil von L 9 einen Tag mit 200 ccm Alkohol stehen, wiederum ohne Einwirkung auf das Natrium. In völliger Unabhängigkeit von dem BaO-Verhältnis des Ansatzes findet man in der Kristallisation stets auf 1 SiO_2 1,5 BaO und 0,5 Natrium. Das über 0,5 hinausgehende Na ist durch anhaftende starke Lauge bedingt. Nicht ganz sicher ist der Wassergehalt. Es scheint aber, daß hier doch wohl nur 0,5 Mol H_2O zu der Verbindung selbst gehören. Selbst wenn ein höheres Hydrat noch existiert (vergl. L 4 bis L 6), so interessiert konstitutionell in erster Linie immer

Tabelle 17

Nr.	Ansatz g Baryt	SiO_2 : BaO	Analyse der Fällung % SiO_2	% BaO	% Na_2O	% H_2O	SiO_2 : Ba : Na : H_2O
L 1	4	1 : 0,25	18,80	68,48	7,42	3,58	1 : 1,43 : 0,76 : 0,63
L 2	8	1 : 0,50	19,49	64,85	7,59	8,31	1 : 1,33 : 0,75 : 1,47
L 3	12	1 : 0,75	18,57	68,58	7,56	3,85	1 : 1,45 : 0,79 : 0,68
L 4	16	1 : 1	18,79	71,39	6,27	6,48	1 : 1,49 : 0,65 : 1,15
L 5	24	1 : 1,50	17,74	67,83	7,05	7,53	1 : 1,50 : 0,77 : 1,50
L 6	32	1 : 2	18,10	69,19	7,11	5,69	1 : 1,50 : 0,76 : 1,05
L 7	48	1 : 3	18,84	71,73	5,94	2,95	1 : 1,49 : 0,61 : 0,52
L 7a			19,04	73,00	5,70	2,44	1 : 1,50 : 0,58 : 0,43
L 8	64	1 : 4	17,74	72,21	5,90	3,76	1 : 1,59 : 0,66 : 0,71
L 9	wie L 6		18,93	70,96	6,46	3,55	1 : 1,47 : 0,66 : 0,63
L 9a			19,18	72,61	5,51	2,28	1 : 1,48 : 0,54 : 0,40
L 9b			19,29	72,69	5,48	2,12	1 : 1,48 : 0,55 : 0,37

nur diejenige Verbindung, die am wenigsten Wasser enthält. Die Bruttozusammensetzung dieses Natrium-Barium-Silikats ist:

$$2SiO_2 \,.\, 3BaO \,.\, {}^1/_2Na_2O \,.\, 1H_2O.$$

Nachkristallisationen.

Bei der Versuchsreihe H 1 bis H 8 wurde beobachtet, daß aus den Filtraten nach Abkühlung und längerem Stehen sehr gleichmäßige tetraedrische Kristalle herauskommen. Die Kristalle waren stets gleichförmig und einheitlich. In der folgenden Tabelle Nr. 18 sind die Analysen der auf diese Weise gewonnenen Präparate zusammengestellt. In der zweiten Spalte ist der Ansatz der H-Reihe angegeben, aus dessen Filtrat die Kristallisation im Laufe von einigen Tagen erfolgte.

Tabelle 18.

Nr.	aus Filtrat	%SiO_2	%BaO	%Na_2O	%H_2O	SiO_2 : Ba : Na : H_2O
N 1	H 1	15,61	37,75	9,66	36,98	1 : 0,95 : 1,20 : 7,90
N 2	H 2a	14,26	36,20	8,0	41,54	1 : 0,99 : 1,09 : 9,71
N 3	H 6	14,73	35,85	7,86	40,73	1 : 0,95 : 1,08 : 9,20
N 4	H 7	14,18	37,27	7,87	39,84	1 : 1,03 : 1,07 : 9,36
N 5	H 7 (10-fach)	14,59	37,15	8,08	39,04	1 : 1,00 : 1,07 : 8,92

Bei N 1 und N 2 ist das Wasser als Differenz errechnet, sonst analytisch bestimmt. Der CO_2-Gehalt wurde bei N 4 mit 0,2, bei N 5 mit 0,8 % gefunden. Die Ausbeute dieser Nachkristallisationen ist ziemlich gering. Die Mutterlauge wurde durch Pressen zwischen Filtrierpapier entfernt. Die Verbindung ergibt die Bruttoformel: SiO_2 . BaO . $^1/_2$ Na_2O . 9 H_2O. Über P_2O_5 verlor N 5 soviel Wasser, daß das Verhältnis im entwässerten Kristall $SiO_2 : H_2O$ = 1 : 1,51 betrug. Durch Kochen mit Wasser kann das Natrium herausgespalten werden. Ein Teil von N 5 wurde zwei Stunden mit 100 ccm Wasser gekocht. Analyse der zersetzten Kristalle:

23,43 % SiO_2 63,07 % BaO 0,62 % Na_2O 10,71 % H_2O 1,89 % CO_2.
SiO_2 : Ba : Na : H_2O = 1 : 1,05 : 0,05 : 1,52.

Ein Teil davon, erneut zwei Stunden mit Wasser gekocht, ergab:

23,46 % SiO_2 63,81 % BaO 0,70 % Na_2O 10,54 % H_2O 2,36 % CO_2.
SiO_2 : Ba : Na : H_2O = 1 : 1,07 : 0,05 : 1,50.

Das Natrium-Barium-Silikat geht durch Kochen mit Wasser in ein einfaches Barium-Meta-Silikat mit 1,5 Mol H_2O über ($BaSiO_3$. 1,5 H_2O).

b) Strontium-Natrium-Silikate.

Bei S 1 (Tabelle 19) wurden in 260 ccm H_2O 260 g NaOH und 5,5 g Silikat Merck siedend gelöst. Die filtrierte Lösung wurde mit einer heißen klaren Lösung von 13,3 g $Sr(OH)_2 . 8 H_2O$ in 70 ccm Wasser versetzt. Lösung samt Niederschlag wurde eine Stunde am Rückflußkühler gekocht und dann der undeutlich mikrokristalline Niederschlag abfiltriert. Ein Teil wurde auf Ton im leeren Exsikkator getrocknet, ein anderer zuvor dreimal mit Alkohol gewaschen (S 1a und S 2a). Bei S 2 wurde die doppelte Menge Natrium-Silikat genommen, so daß bei S 1 im Ansatz $SiO_2 : SrO = 1 : 1$, bei S 2 1 : 0,5 ist.

Tabelle 19.

Nr.	%SiO_2	%SrO	%Na_2	%H_2O	%CO	SiO_2 : Sr : Na : H_2O
S 1	22,97	64,15	6,91	4,63	0,10	1 : 1,62 : 0,58 : 0,63
S 1a	23,90	66,53	5,54	3,55	0,31	1 : 1,61 : 0,45 : 0,50
S 2	23,99	63,69	7,89	3,62	—	1 : 1,54 : 0,64 : 0,50
S 2a	24,27	64,13	6,79	4,94	0,57	1 : 1,53 : 0,54 : 0,68

Die Verbindung entspricht vollständig der auf S. 57 beschriebenen Barium-Verbindung, sowohl hinsichtlich der Darstellung wie der Zusammensetzung:

$$2SiO_2 . 3SrO . {}^1/_2Na_2O . 1H_2O.$$

Ein reines Natrium-freies, wasserhaltiges Strontium-Silikat wurde in Form von sehr einheitlichen, reinen, nadelförmigen Kristallen durch Kochen von 2 g Kieselsäure Merck mit $Sr(OH)_2$-Lösung erhalten (250 ccm H_2O + 26 g $Sr(OH)_2 . 8 H_2O$). Der Niederschlag wurde kurz mit heißem Wasser gewaschen und dann abgepreßt (Sr 1). In derselben Weise wurde Sr 2 dargestellt (2 g Kieselsäure Merck mit 90 % SiO_2, 3 Stunden am Rückflußkühler mit einer Lösung von 17,5 g $Sr(OH)_2 . 8 H_2O$ in 300 ccm Wasser gekocht). Der kristalline Niederschlag wurde dreimal mit heißem, dreimal mit kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Wegen der relativ geringen Löslichkeit des Strontiumhydroxyds in Wasser muß siedend heiß filtriert werden.

Analysen:

Sr 1: 26,09 % SiO_2 60,42 % SrO 15,00 % H_2O 0,82 % CO_2.
$SiO_2 : SrO : H_2O = 1 : 1,34 : 1,92.$

Sr 2: 24,98 % SiO_2 59,80 % SrO 12,84 % H_2O 0,90 % CO_2.
$SiO_2 : SrO : H_2O = 1 : 1,39 : 1,71.$

Die Verhältniszahl für Sr sollte wahrscheinlich 1,5 sein, der gefundene unter 1,5 liegende Wert erklärt sich dadurch,

daß entweder die Kieselsäure nicht ganz durchreagierte, oder das Auswaschen mit heißem Wasser bereits eine gewisse Zersetzung mit sich brachte. Wahrscheinlichste Bruttoformel:

$$2\ SiO_2\ .\ 3\ SrO\ .\ 3\ bis\ 4\ H_2O.$$

c) Calcium-Natrium-Silikate.

Es gelang mit 50%iger Lauge frisch gefälltes Calcium-Hydroxyd mit Natrium-Silikat zu einem Natrium-Calcium-Silikat umzusetzen. Entsprechende Versuche mit Magnesiumhydroxyd schlugen fehl. Bei C 1 bis C 3 (Tabelle 20) wurden in 260 ccm Wasser 260 g NaOH und 5,5 g Silikat Merck gelöst. Dann wurde eine konzentrierte Lösung von Calcium-Nitrat in Wasser zugegeben und das Ganze 3 bis 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Bei C 1 wurde im Ansatz das Verhältnis SiO_2 : Ca = 1 : 0,5 eingehalten, bei C 2 1 : 0,75, bei C 3 1 : 1. Man kann auch die Silikatmenge verdopppeln und entsprechend das Calciumnitrat. Der sehr feine Niederschlag war unter dem Mikroskop sehr einheitlich, jedoch ohne erkennbare Kristallform. Die eine Hälfte wurde nicht gewaschen auf Ton getrocknet, die andere Hälfte mehrmals mit Alkohol dekantiert und dann auf Ton über Schwefelsäure getrocknet (Präparat C 1 a, 2a und 3a).

Tabelle 20.

Nr.	Ansatz CaO auf	%SiO_2	%CaO	%Na_2O	%H_2O	%CO_2	Si : Ca : Na : H_2O
C 1	0,5	35,47	30.74	23.09	7,52	0,83	1 : 0,93 : 1,26 : 0,71
C 1a		37,32	31,37	21,41	7,09	0,40	1 : 0,90 : 1,11 : 0,63
C 2	0,75	34,91	31,55	22,23	9,91	0,16	1 : 0,97 : 1,23 : 0,95
C 2a		36,10	33,60	21,69	6,87	0,12	1 : 0,98 : 1,16 : 0,64
C 3	1	36,62	32,60	20,40	6,60	0,22	1 : 0,95 : 1,08 : 0,60
C 3a		38,31	31,42	19,10	—	—	1 : 0,88 : 0,97 : —

Das Calcium-Natrium-Silikat entspricht der Bruttoformel:

$$SiO_2\ .\ CaO\ .\ {}^1/_2Na_2O\ .\ {}^1/_2H_2O.$$

An neuen Verbindungen sind in diesem Abschnitt beschrieben:

Aus Lauge mittlerer Konzentration in der Hitze:

I) $2SiO_2\ .\ 2BaO\ .\ {}^1/_2Na_2O\ .\ 11\ bis\ 12H_2O.$

Aus starker Lauge in der Hitze:

II) $2SiO_2\ .\ 3BaO\ .\ {}^1/_2Na_2O\ .\ 1H_2O.$
III) $2SiO_2\ .\ 3SrO\ .\ {}^1/_2Na_2O\ .\ 1H_2O.$
IV) $1SiO_2\ .\ CaO\ .\ {}^1/_2Na_2O\ .\ {}^1/_2H_2O.$

Aus mäßig verdünnter Lauge (Nachkristallisation in der Kälte):

V) $SiO_2\ BaO\ .\ {}^1/_2Na_2O\ .\ 9H_2O$.

Aus verdünnter Lauge kalt:

VI) $1SiO_2\ .\ 0{,}9BaO\ .\ 0{,}65Na_2O\ .\ 8$ bis $9H_2O$.

Aus sehr verdünnter Lauge kalt:

VII) $1SiO_2\ .\ 1BaO\ .\ 3H_2O$.

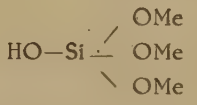
Aus heißer $Sr(OH)_2$-Lösung:

VIII) $2SiO_2\ .\ 3SrO\ .\ 3$ bis $4H_2O$.

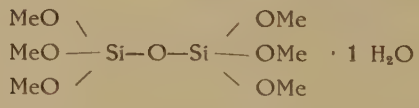
Als Zersetzungsprodukt von I und V:

IX) $SiO_2\ .\ BaO\ .\ 1{,}5H_2O$.

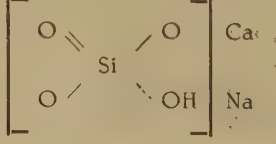
Die hier beschriebenen neuen Hydrate (Nr. VII und IX) von $BaSiO_3$ stehen nicht im Widerspruch zu der auf S. 49 vorgeschlagenen Konstitutionsformel dieser Verbindungen. Verbindung VI muß noch eingehender untersucht werden, bevor über ihre Konstitution etwas gesagt werden kann. Die übrigen Verbingungen kann man in zwei Gruppen unterteilen. Bei IV, V und VIII kommen auf 1 Mol SiO_2 3 Äquivalente Base, bei II und III sogar $3\,{}^1/_2$. Bei diesen beiden muß daher zum mindesten mit 2 Mol SiO_2 formuliert werden. Bei den beiden $3\,{}^1/_2$-basischen Verbindungen ist auf 1 SiO_2 nur noch 0,5 Mol H_2O vorhanden, dasselbe gilt für die wasserärmste Verbindung mit 3 Äquivalenten Base (IV), während bei V 9 Mol H_2O und bei VIII mindestens 3 Mol H_2O vorhanden sind. Die einfachste Konstitutionsformel für die Verbindungen mit 3 Äquivalenten Base ist:



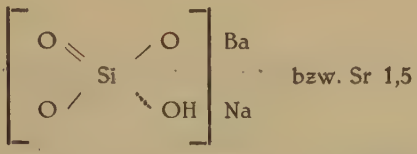
oder statt dessen die Pyroformel eines Ortho-Silikats:



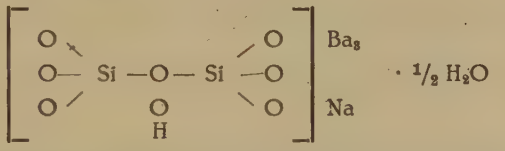
Auf Grund ihrer Darstellung und in Analogie zum Tri-Natrium-Sliikat kommt jedoch auch eine Formulierung als Oxo-Hydroxosalz in Frage; z. B. für Nr. IV



Für V und VIII käme folgende Formel in Frage:



Schwieriger ist es, für die Verbindungen mit $3^1/_2$ Äquivalenten Base auf 1 SiO_2 eine Konstitutionsformel aufzustellen. Sie nähern sich schon außerordentlich stark dem vierbasischen Ortho-Silikat Me_4SiO_4 und man kann sie vielleicht als Pyroform des Ortho-Silikats mit einem addierten Mol NaOH auffassen, z. B. Nr. II:



Alle diese Formulierungen sind vorläufig in keiner Weise bewiesen; vor allem ist nicht sicher, ob es sich nicht hier um höher molekulare Verbindungen handelt. Vielleicht ist es möglich, durch Entwässerungsversuche einen gesicherten Einblick in die Konstitution dieser Verbindungen zu gewinnen. Interessant bleibt jedenfalls die Darstellung so hoch basischer Verbindungen der Kieselsäure aus Lösung, wie sie bisher nie erhalten wurden.

ZUSAMMENFASSUNG.

1. Das Tri-Natrium-Silikat $2\ SiO_2 . 3\ Na_2O . 12\ H_2O$ wird dargestellt.

2. Die Existenzbedingungen für die Darstellung des 5- und 6-Hydrats von Na_2SiO_3 werden ermittelt, ebenso die NaOH-Grenzkonzentration für das Di- bzw. Tri-Natrium-Silikat.

3. Beim Umkristallisieren von Tri-Natrium-Silikat aus Wasser erhält man Di-Natrium-Silikat mit 6 H_2O.

4. Das Verhalten von Tri-Natrium-Silikat gegen Äthanol bei verschiedener Temperatur wird geprüft.

5. Durch Einwirkung von siedendem Methanol wird Di-Natrium-Silikat völlig zersetzt, dagegen beobachtet man bei schwach alkalihaltigem Methanol nur Halbhydrolyse des Meta-Silikats. Auf diese Weise gelang es, die Verbindung $2\ SiO_2 . Na_2O . 2\ H_2O$ zu isolieren, das umgekehrt mit stark alkalihaltigem Methanol wieder in Di-Natrium-Silikat und zwar dessen Mono-Hydrat übergeführt werden konnte.

6. Es wurden Entwässerungsversuche mit Di-Natrium-Silikat und Tri-Natrium-Silikat durchgeführt. Der Verlauf der Entwässerung des Tri-Natrium-Silikats spricht dafür, daß diese Verbindung als Oxo-Hydroxosalz zu formulieren ist.

7. Bei der Darstellung von Hydraten des $BaSiO_3$ aus wässriger Lösung konnten ein 1, $1^1/_2$, 2 und $4^1/_2$-Hydrat sicher gestellt werden. Ferner wurde ein Mono-Hydrat von $BaSi_2O_5$ erstmalig dargestellt.

8. Entwässerungsversuche mit den Hydraten der Barium-Silikate machen es wahrscheinlich, daß das Barium-Silikat-Hydrat ebenfalls ein Oxo-Hydroxosalz ist.

9. Es wurden gemischte Silikate von Ba, Sr, Ca mit Na aus alkalischer Lösung dargestellt, die insofern besonders bemerkenswert sind, als sie auf 1 SiO_2 3 bzw. $3^1/_2$ Mol Base enthalten. Ihre Konstitution wird erörtert.

10. Aus wässriger Lösung wurde ein höheres Hydrat von $SrSiO^3$ erhalten; bisher waren wasserhaltige Strontium-Silikate nicht bekannt.

LEBENSLAUF.

Am 22. August 1907 wurde ich, Heinz Nemitz, als Sohn des Marineoberfeuerwerkers Wilhelm Nemitz und seiner Ehefrau Frieda geb. Kühnert in Kiel geboren.

Die Reifeprüfung bestand ich am Reform-Realgymnasium in Weißenfels. Im W. S. 1926/27 wurde ich als Studierender der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Universität Halle (S.) eingeschrieben, im S. S. 1929 ging ich an die Universität Kiel, um im W. S. 1932/33 mein Studium in Halle (S.) wiederaufzunehmen, woselbst ich im W. S. 1934/35 mein zweites Verbandsexamen ablegte. Seitdem bin ich mit der Bearbeitung meiner Dissertation beschäftigt gewesen.

Die vorliegende Arbeit wurde am Chemischen Institut der Universität Halle-Wittenberg auf Anregung von Herrn Prof. Scholder ausgeführt. Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Scholder für die mir und meiner Arbeit gewährte Unterstützung und Förderung meinen herzlichen Dank aussprechen.

Eduard Klinz Buchdruck-Werkstätte Halle (Saale), Dölauer Straße 14
Spezialdruckerei für wissenschaftliche Werke und Dissertationen